

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**SEPARACIÓN DE PARAFINAS LINEALES Y
RAMIFICADAS EN FASE LÍQUIDA MEDIANTE
TAMICES MOLECULARES**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

José Ignacio Gómez Cívicos

Bajo la dirección de los doctores:
M^a Ángeles Uguina Zamorano y José Luís Sotelo Sancho

Madrid, 2006

ISBN: 978-84-669-2980-6

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**SEPARACIÓN DE PARAFINAS LINEALES Y
RAMIFICADAS EN FASE LÍQUIDA MEDIANTE
TAMICES MOLECULARES**

TESIS DOCTORAL

JOSÉ IGNACIO GÓMEZ CÍVICOS

Madrid, 2006

Dedico esta Tesis Doctoral muy especialmente a mi padre, que siempre tuvo ilusión porque yo llegase a escribir algún día una obra de este tipo. Sigo creyendo que él hubiera sido mejor ingeniero que yo; aparte de su demostrada pericia técnica, él no hubiese empleado tanto tiempo en escribir poemas.

Gracias a los dos, al fin, padre y madre, por haberme sabido transmitir vuestro amor constante por el conocimiento. Hicisteis bien vuestra labor. Me llevo ya conmigo esta extraordinaria herencia.

Agradecimientos

Quisiera dar las gracias en primer lugar a mis Directores de Tesis Doctoral y resto de participantes en este trabajo de investigación: sin la confianza y el apoyo de todos ellos no habría sido posible llevarlo a cabo satisfactoriamente. Y esto es válido tanto en lo que respecta a la provisión de recursos materiales y coordinación general como a la cordialidad en las relaciones personales. Gracias, por tanto, a Dña. M^a Ángeles Uguina Zamorano y a D. José Luis Sotelo Sancho, del Grupo de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) en el Departamento de Ingeniería Química de la UCM, y a D. Jesús Javier Lázaro Muñoz, D. Miguel Antonio Pérez Pascual en el Centro de Investigación de Cepsa (CIC) y a D. José Luis Almeida, D. Carlos Renta y D. José Luis Berna, en Petroquímica Española, S.A. (PETRESA)

Tampoco hubiera sido posible realizar eficazmente este trabajo sin la colaboración en múltiples tareas del resto de mis compañeros en el Departamento: desde los técnicos de laboratorio - D. Enrique J. Gómez, D. Manuel Consuegra, D. César Gómez, y el apoyo inestimable de D. Francisco del Val González- a todo el conjunto de doctorandos, profesores ayudantes, asociados y titulares (con mención especial de D. J. Antonio Delgado), y catedráticos. También a las srtas. M^a Elena Hernández, Marta Virtus y Edith del Carmen, con quien siempre resultó eficaz y cordial la colaboración. Asimismo, he de hacer una muy especial mención de Dña. Ana M^a Rubio y D. Juan Freire, del Departamento de Química Física de la UCM, cuya estimación de dimensiones moleculares de los solutos utilizados aparece en el Capítulo 2. Por último, no puedo dejar de mencionar el desinteresado apoyo que he recibido puntualmente por parte de dos referencias de reconocido prestigio en la materia como son Dña. Sofía Calero en la Univ. de Amsterdam y de D. J. Perdigón en el Instituto Rocasolano (CSIC) en Madrid.

A lo largo de una Tesis Doctoral existen momentos críticos que realmente deciden su fructífera terminación por encima incluso de la propia dinámica interna de la misma. Siempre recordaré el gesto que tuvo la que ahora es mi esposa cuando decidió venir a vivir conmigo a Madrid para así apoyarme al máximo, incondicionalmente, en este proyecto. **Rosalía, a ti también, te lo debo: gracias por quererme así.**

Madrid, 2006

MARÍA ÁNGELES UGUINA ZAMORANO Y JOSÉ LUIS SOTELO SANCHO, CATEDRÁTICOS DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CERTIFICAN: Que el presente trabajo de investigación titulado "*SEPARACIÓN DE PARAFINAS LINEALES Y RAMIFICADAS EN FASE LÍQUIDA MEDIANTE TAMICES MOLECULARES*" constituye la memoria que presenta el ingeniero D. José Ignacio Gómez Cívicos para aspirar al Grado de Doctor por la Universidad Complutense de Madrid (programa de doctorado del Departamento de Ingeniería Química) y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, bajo nuestra dirección.

Para que conste firmamos el presente en Madrid a 27 de junio de 2006

M^a Ángeles Uguina Zamorano

José Luis Sotelo Sancho

ÍNDICE

Nomenclatura

1. RESUMEN	1-1
2. INTRODUCCIÓN	2-1
2.1. SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE ZEOLITAS	2-1
2.1.1. MECANISMOS DE SEPARACIÓN	2-2
a) Efecto de tamiz molecular	2-2
b) Cinética de adsorción	2-4
c) Equilibrio de adsorción	2-6
2.1.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA	2-13
2.2. ADSORBENTES MICROPOROSOS	2-15
2.3. PROCESOS DE SEPARACIÓN	2-16
2.3.1. INDUSTRIA DEL REFINO. ELEVACIÓN DEL ÍNDICE DE OCTANO	2-18
2.3.2. OBTENCIÓN DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE SURFACTANTES BIODEGRADABLES	2-19
2.4. ADSORCIÓN DE MEZCLAS DE PARAFINAS LINEALES Y RAMIFICADAS SOBRE ESTRUCTURAS MFI, BEA Y AEL	2-21
2.4.1. INFLUENCIA DEL TIPO DE ADSORBIBLE	2-21
2.4.2. INFLUENCIA DEL TIPO DE ADSORBENTE	2-23
2.5. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	2-24
3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES	3-1
3.1. ENSAYO EN TANQUE AGITADO	3-1
3.2. ENSAYO EN LECHO FIJO	3-2
3.3. SISTEMA DE ANÁLISIS	3-3
4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO	4-1
4.1. MATERIALES	4-1
4.1.1. MEZCLAS LÍQUIDAS	4-1
4.1.2. ADSORBENTES	4-4
a) Adsorbentes ácidos	4-4
b) Adsorbentes intercambiados	4-5
c) Adsorbentes neutros	4-5
4.2. PROCEDIMIENTOS	4-7
4.2.1. ENSAYO EN TANQUE AGITADO	4-7
4.2.2. ENSAYO EN LECHO FIJO	4-7
4.2.3. REDUCCIÓN DE TAMAÑO	4-9
4.2.4. MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)	4-9
4.2.5. FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)	4-9
4.2.6. TERMOGRAVIMETRÍA (TG)	4-9
4.2.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	4-10
4.2.8. ADSORCIÓN DE N ₂ A 77 K (BET)	4-10
4.2.9. POROSIMETRÍA DE Hg	4-10
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	5-1
5.1. COMPOSICIÓN DE LOS ADSORBENTES POR FRX	5-1
5.2. ENSAYO EN TANQUE AGITADO. MATERIALES BEA, AEL, MFI	5-3
5.3. ENSAYO EN LECHO FIJO. MATERIALES MFI	5-16
5.3.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES A T _{lecho} = 175. MEZCLA E	5-20
5.3.2. EXPERIMENTOS A T _{lecho} = 155 Y 165 °C. MEZCLAS E Y F	5-21

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	6-1
6.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES UTILIZADOS	6-1
6.1.1. ESTABILIDAD TÉRMICA: SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	6-1
6.1.2. ESTRUCTURA CRISTALINA: IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL Y EFECTO DE LA CALCINACIÓN	6-4
6.1.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA, PROPORCIÓN DE AGLOMERANTE Y GRADO DE INTERCAMBIO	6-8
6.1.4. TAMAÑO DE PARTÍCULA Y MORFOLOGÍA CRISTALINA	6-12
6.1.5. ANÁLISIS SUPERFICIAL: MACRO, MESO Y MICROPOROSIDAD	6-15
6.2. ENSAYO EN TANQUE AGITADO. MATERIALES BEA, AEL, MFI	6-21
6.2.1. EXPERIMENTOS PREVIOS (MEZCLAS A, B Y C).....	6-21
6.2.2. EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO. COMPARACION ENTRE ADSORBENTES	6-26
a) Adsorbentes en forma ácida. Influencia del tipo y composición de su estructura .	6-26
b) Adsorbentes con estructura MFI. Influencia de relación molar Si/Al.....	6-28
c) Adsorbentes con estructura MFI. Influencia del tipo de catión intercambiado	6-31
d) Adsorbentes con estructura MFI. Adsorción de parafinas C13	6-34
6.2.3. EXPERIMENTOS COMPLEMENTARIOS.....	6-40
6.3. ENSAYO EN LECHO FIJO. TAMICES MFI	6-42
6.3.1. EXPERIMENTOS PRELIMINARES.....	6-42
a) Ensayo de adsorción hasta saturación.....	6-42
b) Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción	6-45
6.3.2. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA: INTERCAMBIO Y RELACIÓN Si/Al	6-51
6.3.3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN SOBRE LOS PARÁMETROS DE ADSORCIÓN HASTA TIEMPO DE ROTURA.....	6-59
a) Influencia del tiempo de contacto.....	6-59
b) Influencia del caudal	6-63
c) Influencia de la concentración de monometilparafinas.....	6-66
6.3.4. ENSAYO DE ADSORCIÓN HASTA t_R /LAVADO/DESORCIÓN.....	6-69
6.4. EQUILIBRIO MULTICOMPONENTE SOBRE TAMICES MFI	6-73
6.4.1. ISOTERMA LANGMUIR DUAL (DSL)	6-73
6.4.2. ISOTERMA LANGMUIR-FREUNDLICH EXTENDIDA.....	6-80
6.4.3. ISOTERMA REDLICH-PETERSON EXTENDIDA.....	6-81
7. CONCLUSIONES	7-1
8. RECOMENDACIONES	8-1
9. APÉNDICES	9-1
9.1. Apéndice I: Calibrados y condiciones de análisis CG	9-2
9.2. Apéndice II: Descripción detallada de los tamices empleados.....	9-4
9.3. Apéndice III: Estimación de la viscosidad del refinado Molex en función de la temperatura	9-8
9.4. Apéndice IV: Criterio para determinar el punto de rotura en ensayo en lecho fijo	9-9
9.5. Apéndice V: Cálculo de un experimento completo	9-11
a) Ensayo en tanque agitado	9-11
b) Ensayo en lecho fijo	9-12
9.6. Apéndice VI: Modelo de transferencia de calor al lecho	9-15
9.7. Apéndice VII: Estimación de la proporción de aglomerante y del Grado de Intercambio	9-18
10. BIBLIOGRAFÍA	10-1

Publicaciones derivadas del estudio

Nomenclatura

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidades</i>
ap	aparente	-
C	concentración (base volumétrica)	mol dm ⁻³ ó g dm ⁻³
c	concentración (base másica)	% peso
c.u.	celda unidad	-
d	diámetro	mm ó m
d.n.	diámetro nominal	mm ó pulgada
DM-C ₁₁	Dimetilundecanos	-
ecm	error cuadrático medio	%
Et-C ₁₁	Etilundecanos	-
GI	grado de intercambio	%
h	coeficiente de transferencia de calor	W K ⁻¹ m ⁻²
k	conductividad térmica	W K ⁻¹ m ⁻¹
L	longitud	m
Me	catión intercambiado	-
MM-C ₁₀	Monometildecanos	-
MM-C ₁₁	Monometilundecanos	-
MM-C ₁₂	Monometildodecanos	-
M _z	masa de adsorbente	-
P	presión	bar ó Pa
Pe	número de Peclet	-
q	capacidad de adsorción	g/100 g _z
Q _v	caudal	cm ³ min ⁻¹
Re	número de Reynolds	-
S	superficie	mm ²
Sc	número de Schmidt	-
STP	condiciones estándar de presión y temperatura	-
t	tiempo	min
T	temperatura	K ó °C
t _c	tiempo de contacto	min
TM-C ₁₀	Trimetildecanos	-
t _{muerto}	tiempo muerto	min
t _R	tiempo de rotura	min
t _{RES}	tiempo medio de residencia	min
t _S	tiempo de saturación	min
V	volumen	cm ³
v	velocidad lineal del fluido	m s ⁻¹
v _{des}	velocidad de desorción	g/(100 g _z min)
v _{lav}	velocidad de lavado	g/(100 g _z min)
V _{liq}	volumen del líquido en la instalación	cm ³
W	masa de adsorbato en el interior de la instalación	g
z	coordenada longitudinal	m

<i>Símbolos griegos</i>		
ε	porosidad	-
λ	relación del tamaño mínimo del adsorbato al tamaño máximo de poro	-
μ	primer momento de la curva de lavado o desorción	min
θ	capacidad de adsorción	moléculas/c.u.
ρ	densidad	g cm ⁻³ ó kg m ⁻³
σ	segundo momento de la curva de lavado o desorción	min ²

Subíndices

0	inicial, alimentación
ads	adsorbido, adsorción
ag	aglomerante
amb	ambiente
calc	calcinación
des	desorbido, desorción
exp	experimental
i	interior
iny	inyectado
lav	lavado
L,liq	de líquido
m	mezcla líquida
p	partícula
prec	precalentamiento
ret	retenido
R,rot	rotura
S	soluto
teo	teórico/a
T,tot	total
w	pared
z	tamiz

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación sobre procesos de separación de hidrocarburos en fase líquida mediante tamices moleculares tipo BEA, MFI y AEL, que se desarrolla en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, en colaboración con Petroquímica Española S. A. (PETRESA).

Entre otras aplicaciones, los tamices moleculares mencionados se emplean para catálisis heterogénea en la industria del refino y petroquímica, y tienen aplicaciones potenciales de gran interés en operaciones de separación en dichas industrias, en especial la posibilidad de separación selectiva de hidrocarburos lineales y ramificados, con especial atención a los ramificados geminales (que son poco biodegradables). Debido a este interés, se ha abordado el estudio de la adsorción de distintas mezclas parafínicas sobre varios tamices tanto puros como aglomerados con el objetivo de seleccionar el adsorbente con mayor capacidad y selectividad hacia monometilparafinas, compatible con la exclusión de parafinas geminales. Asimismo, se ha procurado que todos los ensayos fueran siempre significativos de cara a la aplicación industrial, donde la tecnología de separación más satisfactoria actualmente en el área es el empleo sucesivo de ciclos de adsorción/lavado/desorción en fase líquida en lecho fijo, a alta temperatura y presión, con alimentaciones ricas en parafinas tales como el queroseno o el refinado del Proceso Molex[®].

Una serie de experimentos en tanque agitado permitió seleccionar la estructura MFI como material a ensayar en lecho fijo, puesto que excluyó la parafina geminal y presentó las mayores capacidades de adsorción total. Estos experimentos consistieron en la adsorción en tanque agitado de dos tipos de mezclas diluidas en un disolvente no adsorbible (1,3,5 trimetilbenceno): n-C₁₄, 3M-C₅, 2,3 DM-C₇ y 2,2,4 TM-C₅ (*isooctano*) en distintas proporciones o una mezcla de parafinas "C13-1" (producto de una isomerización de n-C₁₃, conteniendo fundamentalmente n-C₁₃, MM-C₁₂, DM-C₁₁ y otras polimetilparafinas), sobre muestras, tanto comerciales como sintetizadas en laboratorio, puras y aglomeradas, de tamices moleculares tipo MFI (H-ZSM-5 con Si/Al entre 12.5 y 200; Silicalita, Si/Al = 295 y ∞; Ti-Silicalita, Si/Al = ∞, Ti/Si = 0,024), BEA (H-Beta con Si/Al = 12.5, 106) y AEL (distintas muestras de SAPO-11 y ALPO-11). Las condiciones operativas fueron: 25 °C, P_{atm} y distintos tiempos de contacto, fijándose finalmente un tiempo de contacto de 119 h como válido para alcanzar el equilibrio. Se encontró que el tipo de estructura, la relación Si/Al y el tiempo de contacto son los parámetros con mayor influencia sobre la capacidad y selectividad de adsorción de parafinas ramificadas, encontrándose una fuerte competencia de adsorción entre las monometil y dimetilparafinas sobre la ZSM-5.

Posteriormente, se estudió la influencia del intercambio iónico de la estructura seleccionada mediante el mismo tipo de ensayo (fijando t_c = 119 h) sobre muestras H-ZSM-5 con un grado de intercambio similar de los cationes: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Ce²⁺, Zn²⁺. Se observó una completa exclusión de la parafina geminal, y que sólo los cationes monovalentes influyeron en la capacidad y selectividad; no obstante, ninguno de estos intercambios superó ni la capacidad ni la selectividad de las silicalitas probadas anteriormente. A nivel operativo, se mantuvo la opción de seguir probando materiales intercambiados como medida para disminuir su acidez (causa del craqueo de la mezcla a separar, a alta temperatura). Asimismo, se seleccionó el 2,2,4 TM-C₅ como disolvente en posteriores experimentos.

A continuación, se comenzó la experimentación en lecho fijo, sobre adsorbentes MFI aglomerados. Los trabajos se iniciaron utilizando una nueva carga C13 disponible en mayor cantidad, denominada "C13-2", y de composición ligeramente distinta a la "C13-1" en cuanto a la proporción relativa entre parafinas. Los adsorbentes utilizados fueron: ZSM-5 ácida (Si/Al = 45 y 200) e intercambiada con Na⁺, Ca²⁺ (Si/Al = 200), K⁺ Ca²⁺ Ba²⁺ (Si/Al = 25), y silicalita pura comercial. Se puso a punto el método de reducción y selección de tamaño de los adsorbentes, hasta producir una cantidad suficiente, apta para el ensayo (partículas de tamaño d_p = +0.294 - 1.19 mm de suficiente resistencia). Se realizaron tanto ensayos de adsorción hasta saturación como hasta rotura/lavado/desorción (lavado: 2,2,4 TM-C₅ puro, desorción: n-C₅/2,2,4 TM-C₅ = 60/40 g/g). Las condiciones operativas fueron: T_{lecho} = 175 °C, P_{lecho} = 21-22 barg, t_c (MM-parafinas) = 153 min. Todos los adsorbentes provocaron craqueo y generación de coque a partir

de los adsorbatos (fundamentalmente $n\text{-C}_{13}$ y las cinco MM-C_{12} existentes) con excepción de la silicalita y uno de los lotes de ZSM-5 intercambiada con Ca^{2+} ($\text{Si/Al} = 200$). Entre estos dos adsorbentes, la silicalita mostró la mayor capacidad y selectividad de adsorción hacia monometilparafinas, así como el mayor porcentaje de desorción de éstas. Fueron adsorbidas en algún grado la parafina lineal, las cinco monometilparafinas y algunas de las dimetilparafinas.

Dado que el craqueo observado sobre adsorbentes ácidos se atenúa de forma significativa al disminuir la temperatura de experimentación, se seleccionó la menor temperatura para la cual no se observase craqueo sobre el mencionado tamiz, sin que afecte significativamente a la viscosidad del refinado Molex[®]. Se realizaron experimentos de adsorción hasta saturación con los siguientes tamices: ZSM-5 ácida ($\text{Si/Al} = 45, 200$) e intercambiada con Na^+ ($\text{Si/Al} = 200$) y Ca^{2+} ($\text{Si/Al} = 25$), y Silicalita. Las condiciones operativas fueron: $T_{\text{lecho}} = 165 \text{ }^\circ\text{C}$, $Q_v = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{lecho}} = 21\text{-}22 \text{ barg}$, t_c (MM-parafinas) = 153 min. Nuevamente, la silicalita mostró la mayor capacidad y selectividad de adsorción hacia monometilparafinas. Nuevamente la parafina lineal, las cinco monometilparafinas y algunas de las dimetilparafinas presentes fueron adsorbidas en algún grado. Se observó un ligero craqueo de $n\text{-C}_{13}$ sobre el material de mayor acidez, por lo cual se volvió a reducir la temperatura de trabajo a $155 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se realizaron ensayos con una carga de adsorbibles "C13-3", mezcla de las cargas "C13-1": "C13-2" en proporción 5.5:1 g/g; que es más representativa de la composición del refinado Molex[®] o del queroseno industrial que cada una de dichas cargas por separado. El adsorbente utilizado fue la H-ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 200$), por ser el tamiz disponible en el mercado más próximo en sus propiedades a la Silicalita. Se llevaron a cabo una serie de experimentos conducentes tanto a la determinación de la isoterma de equilibrio en el lecho, como al estudio de la influencia de las variables fundamentales del proceso (caudal, concentración y tiempo de contacto) sobre los parámetros de adsorción a rotura. Las condiciones operativas fueron: $T_{\text{lecho}} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$; $P_{\text{lecho}} = 21\text{-}22 \text{ barg}$; $t_{c,\text{MM-parafinas}} = 100 - 200 \text{ min}$; $Q_v = 2.4 - 9.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $c_{\text{MM-parafinas}} = 0.213 - 7.0 \text{ \% peso}$. Las monometilparafinas extremas (2, 3 y 4 M-C_{12}) presentaron tiempos de rotura comparables a las centrales debido a su gran difusividad, pero sufrieron un fuerte desplazamiento por ellas a tiempo de saturación. En el equilibrio, la afinidad por el adsorbente siguió el orden $6 \text{ M-C}_{12} > 5 \text{ M-C}_{12} > n\text{-C}_{13} > 4 \text{ M-C}_{12} > 3 \text{ M-C}_{12} \approx 2 \text{ M-C}_{12}$, con una capacidad adsorbida prácticamente nula de estas dos últimas para todo el intervalo de concentraciones ensayado. La mayor afinidad por las monometilparafinas centrales se explica por motivos entrópicos: su mejor empaquetamiento dentro de la estructura MFI, cuando el metilo escoge como lugar preferente la intersección entre canales. Los datos de capacidad adsorbida se ajustaron a una expresión analítica característica del equilibrio multicomponente sobre tamices moleculares. Respecto a los parámetros a tiempo de

rotura, la variable con mayor influencia fue la concentración de monometilparafinas, cuyo aumento hizo aumentar de forma significativa la selectividad hacia monometilparafinas centrales.

Para completar el estudio, se realizó un experimento de adsorción hasta rotura /lavado/desorción sobre el tamiz con las siguientes condiciones operativas: $Q_v = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $t_{c,MM-C_{12}} = 153 \text{ min}$, $T_{lecho} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$, lavado: 2,2,4 TM-C₅ puro, desorción: n-C₅/2,2,4 TM-C₅ = 60/40 g/g. En él se observó desorción por purga de parte de los 2, 3 y 4 M-C₁₂, y desorción casi exclusivamente por desplazamiento de n-C₁₃, 5 M-C₁₂ y 6 M-C₁₂, confirmando así la mayor afinidad de estas tres últimas parafinas por el adsorbente.

La operación industrial basada en ciclos sucesivos de adsorción hasta t_R /lavado/desorción, produciría un refinado compuesto por parafinas distintas de las parafinas lineales y monometilramificadas, un residuo de lavado con restos de monometilparafinas extremas y un extracto compuesto por parafinas lineales y monometilramificadas, quizá ligeramente impurificado por dimetilparafinas. Dicho extracto, debido a las pérdidas en la etapa de lavado, quedaría enriquecido por monometilparafinas centrales, y su composición dependería significativamente de la mayor o menor proporción de parafinas lineales en la alimentación (se vio que las parafinas lineales se adsorbieron más fácilmente y con mayor rapidez que las ramificadas) y de la concentración de MM-C₁₂, que como ya se ha dicho parece afectar a la selectividad hacia monometilparafinas centrales durante la etapa de adsorción. Asimismo, dado que las capacidades a rotura son en general pequeñas (del orden de 2 g/100 g₂), el número de ciclos de adsorción/desorción por unidad de tiempo sería mayor, con la consiguiente elevación de los costes de operación y mantenimiento. No obstante, los altos grados de recuperación observados parecen indicar una alta eficacia por ciclo, lo que redundaría en un ciclo de vida largo del adsorbente siempre que no existan venenos en la alimentación y se tenga un control riguroso de la temperatura de operación para evitar craqueo y deposición de coque.

El estudio del equilibrio se completó mediante el ajuste de tres isothermas de adsorción multicomponente a los datos experimentales: Langmuir Dual, Langmuir-Freundlich Extendida y Redlich-Peterson Extendida. Aunque las tres ajustaron satisfactoriamente las isothermas de los adsorbatos mayoritarios en la fase adsorbida (6 M-C₁₂, n-C₁₃ y 5 M-C₁₂), sólo la isoterma Langmuir Dual permite una representación cualitativamente adecuada del desplazamiento en el equilibrio del 4 M-C₁₂ por el 6 M-C₁₂, de acuerdo con las observaciones experimentales, además de ser menos empírica que las otras dos.

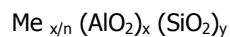
2. INTRODUCCIÓN

2.1 SEPARACIÓN DE MEZCLAS DE HIDROCARBUROS MEDIANTE ADSORCIÓN SOBRE ZEOLITAS

La fisorción es un proceso de concentración de una determinada especie en la superficie interfacial entre dos fases, debida a las discontinuidades en la citada superficie, en la cual existen necesariamente átomos con orbitales sin compensar, expuestos a la interacción con moléculas externas. La entalpía de fisorción es del mismo orden que el calor latente de vaporización. Una introducción general al fenómeno de la adsorción se puede encontrar en diversas fuentes (Marczewski, 2002; Do, 1998; Everett, 1986; Sing y col., 1985; Ruthven, 1984).

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos, con ciertas características estructurales específicas: estructura tridimensional, con poros de tamaño definido, elevada superficie interna, gran estabilidad térmica y capacidad de intercambio iónico.

Su fórmula empírica es:



donde los grupos $(\text{AlO}_2)_x (\text{SiO}_2)_y$ conforman los tetraedros de base que dan lugar a la estructura y $\text{Me}_{x/n}$ es una especie catiónica de valencia n , que compensa las cargas negativas que aporta el Al intrarred (una por cada átomo de Al). La relación y/x puede tomar valores desde 1 hasta ∞ , aunque una estructura sin Al en la red ya no se denomina zeolita, sino silicato poroso.

En general, para materiales microporosos cristalinos que se obtienen mediante sustitución de Si y Al en la estructura por otros elementos, se utiliza la denominación zeotipos.

En adsorbentes microporosos, el mecanismo de la adsorción es el llenado de microporos y no el recubrimiento superficial, debido a que las fuerzas responsables de la adsorción afectan a todo el volumen microporoso (Do, 1998; Dunne, 1996). Este hecho provoca que las entalpías de adsorción sean mayores cuanto menor sea el tamaño de poro (Lercher y Jentys, 2004). Por otra parte, la gran disminución de entropía que conlleva la adsorción en los pequeños espacios microporosos del adsorbente hace que la capacidad adsorbida dependa también de la eficiencia con que el adsorbato se empaquete en el interior de la estructura microporosa, sobre todo para altos grados de ocupación del adsorbente y tamaños de poro muy próximos al tamaño de la molécula (Krishna y col., 2002; Calero y col., 2001; Schenk y col., 2001). Todo ello hace que tanto la capacidad como la selectividad de adsorción dependan fuertemente de la estructura microporosa del adsorbente y de la relación de tamaños entre el adsorbato y los microporos del adsorbente.

2.1.1 MECANISMOS DE SEPARACIÓN

Los mecanismos de separación mediante el uso de adsorbentes microporosos son básicamente tres (Gump y col., 1999):

a) Efecto de tamiz molecular

El tamaño uniforme de los poros de zeolitas y zeotipos permite la separación de aquellas moléculas de tamaño superior al diámetro de los poros. Un índice útil para predecir qué adsorbibles serán rechazados por un determinado adsorbente es la relación entre el tamaño del adsorbible y el tamaño de los canales del adsorbente λ (Xiao y Wei, 1992):

$$\lambda = \frac{[d_1]_{\min}}{[d_2]_{\max}} \quad [2-1]$$

donde $[d_1]_{\min}$ es el tamaño mínimo del adsorbible y $[d_2]_{\max}$ es la apertura máxima de los canales del adsorbente. De esta definición, resulta evidente que valores de λ superiores a la unidad implican la imposibilidad de que el adsorbible acceda al interior del volumen microporoso del adsorbente; se dice entonces que el adsorbente se comporta como un *tamiz molecular*. En la

Tabla 2-1 se muestran algunos valores teóricos del parámetro λ para diversos adsorbibles y tres tipos de adsorbentes con diferente estructura.

Tabla 2-1.- Valores teóricos del parámetro λ

Sustancia	Referencia	$d_1^{(1)}$ nm	$\lambda = d_1 / d_2^{(2)}$		
			MFI ($d_2=0.56$ nm)	AEL ($d_2=0.65$ nm)	BEA ($d_2=0.77$ nm)
hexano	Chiang y col., 1984	0.43	0.77	0.66	0.56
	Newalkar y col., 1999	0.49	0.88	0.75	0.64
heptano	Rubio y Freire, 2004	0.43	0.77	0.66	0.56
tetradecano	Rubio y Freire, 2004	0.43	0.77	0.66	0.56
3 M-pentano	Sommer y col., 2003	0.50	0.89	0.77	0.65
2,3 DM-heptano	Rubio y Freire, 2004	0.56	1.00	0.86	0.73
mesitileno	Chiang y col., 1984	0.78	1.39	1.20	1.01
isooctano	Choudhary y col., 1992	0.70	1.25	1.08	0.91

⁽¹⁾ d_1 : diámetro característico de la molécula.

⁽²⁾ d_2 : apertura máxima de los canales (Baerlocher y col., 2001).

El tamaño del adsorbible (d_1) debe ser considerado como el diámetro de paso del adsorbible cuando interacciona con el adsorbente (en las cercanías de una boca de entrada al sistema de canales o en el interior de los mismos). Se han propuesto varias definiciones de d_1 (Sing y Williams, 2004), entre las cuales la más aceptada en la actualidad es la de *diámetro cinético*, calculado a partir del potencial de Lennard-Jones (Breck, 1974). Ésta es una aproximación válida para moléculas de pequeño tamaño (p. ej.: ciclopropano, 2-metilbutano), que puedan ser asimiladas a puntos de masa finita interaccionando entre sí. Se ha usado el valor deducido de este enfoque para el benceno o el metano. También se ha propuesto el *diámetro crítico*, definido como "el del mínimo cilindro que pudiera contener la molécula de adsorbible en la conformación más favorable, en equilibrio" (Breck, 1974; Ruthven, 1977). Este enfoque es aplicable a moléculas más complejas. Con este criterio, sustancias análogas, tales como las n-parafinas, poseen el mismo diámetro crítico. En el caso de cicloparafinas, el valor del diámetro molecular tiene que ir acompañado de una descripción precisa de las condiciones de medida, debido a que estas sustancias presentan una cierta flexibilidad molecular (al contrario que los aromáticos) que hace que sus dimensiones varíen en función del medio en que se encuentren.

El tamaño de poro del adsorbente (d_2) también debe ser considerado "en contacto con un adsorbible". El valor usualmente utilizado es el derivado del ensayo DRX, que permite la medida de distancias entre átomos de O de la unidad cristalina que construye, mediante replicación periódica, toda la estructura (Baerlocher y col., 2001). No obstante, la estructura cristalina de una zeolita sujeta a adsorción debería ser considerada flexible en algún grado; por ejemplo, se ha observado

que la adsorción de ciertos hidrocarburos con $\lambda \approx 1$ en ZSM-5 provoca una deformación del poro debido a las fuertes interacciones adsorbente/adsorbato (adsorción de neopentino: Bekkum y col., 1991; adsorción de naftaleno: Koningsveld y Jansen, 1996; adsorción de aromáticos: Coker y col., 1998; adsorción de bifenilo: Gener y col., 2000). Los trabajos de simulación han incluido también este efecto prediciendo que esta flexibilidad sólo afectaría significativamente a la adsorción en sistemas con $\lambda \approx 1$ (Schenk, 2003). También puede variar d_2 con la temperatura, que en general aumenta la energía vibracional de la estructura cristalina, modificando el valor del diámetro de poro. La influencia de la temperatura es igualmente importante en el caso de $\lambda \approx 1$ (Jentys y Lercher, 2001; Webster y col., 1998 y 1999; Anderson y Klinowski, 1990).

Puede decirse, como resumen de todo lo apuntado, que la penetración de un adsorbible en la estructura microporosa del adsorbente es posible sólomente *cuando la molécula, orientada en su conformación más favorable y poseyendo la energía mínima necesaria para la penetración en esa conformación, colisiona con una boca de entrada al sistema de canales*. Todas las demás colisiones no producen la penetración del adsorbible, por lo que a nivel molecular el efecto de tamiz molecular ha de abordarse mediante mecánica estadística (Choudhary y Akolekar, 1989).

Es necesario reseñar asimismo que incluso para valores teóricos de λ significativamente superiores a la unidad, existirá adsorción residual superficial en el exterior del cristal o partícula de adsorbente. Cuantitativamente, la capacidad de adsorción correspondiente será siempre reducida, puesto que la superficie externa de los adsorbentes zeolíticos es despreciable en comparación con su superficie interna (inferior al 1% para tamaños de partícula superiores a 1 μm).

b) Cinética de adsorción

Básicamente existen dos resistencias a la difusión en los sistemas zeolita/hidrocarburos:

1. En adsorbentes microporosos, el adsorbato debe difundir severamente confinado en el sistema de canales de los mismos, de forma mucho más lenta que en una fase fluida libre. Además, la mayor o menor difusividad está íntimamente relacionada con la capacidad y selectividad de adsorción, puesto que para difundirse, el adsorbato debe desplazarse entre lugares de adsorción sucesivos.
2. A escala industrial se opera siempre con partículas de material aglomerado y no con cristales de adsorbente puro. Por ello, aunque en la mayoría de los casos la resistencia debida a la difusión en el tamiz es la etapa controlante, en el proceso real se añaden otras dos resistencias adicionales: transporte desde la fase fluida hasta la partícula (con mayor resistencia en fase líquida que en fase gas) y difusión a través del aglomerante (espacios macro y mesoporosos)

La difusividad disminuye al aumentar el valor de λ . Así, en sistemas adsorbato/adsorbente con λ próximo a 1, las difusividades son pequeñas, provocando en ocasiones que la adsorción sea prácticamente nula por debajo de una cierta temperatura (Choudhary y Akolekar, 1989). Asimismo, pequeñas variaciones en el diámetro crítico provocan grandes diferencias en difusividad, muy especialmente en el intervalo $0.8 < \lambda < 1$ (Cavalcante y Ruthven, 1995; Xiao y Wei, 1992): por ejemplo, se han medido difusividades varios órdenes de magnitud superiores para hidrocarburos lineales con respecto a sus isómeros ramificados (Millot y col., 1999; Csicsery, 1986). En el caso de series de isómeros parafínicos, en el interior de materiales tipo MFI se ha encontrado que la difusividad es menor cuanto más cercana esté la ramificación al centro de la cadena principal, puesto que el diámetro crítico de la molécula es mayor que el correspondiente a la misma molécula con la ramificación en una posición más extrema (Webb y Grest, 1998). La difusividad aumenta asimismo con la temperatura, ajustándose bien a una expresión de tipo Arrhenius (Cavalcante y Ruthven, 1995).

En cuanto a la influencia de la concentración y composición de adsorbibles en la fase fluida, no parece haber una relación general entre la concentración y difusividad en el interior de zeolitas (Xiao y Wei, 1992b). La difusividad desciende al aumentar el grado de ocupación de los microporos del adsorbente para ocupaciones bajas y moderadas, debido a las interacciones entre moléculas adsorbidas y el bloqueo parcial del paso a través de los canales del adsorbente; sin embargo, para saturación completa del adsorbente se ha observado experimentalmente una difusividad mayor que la extrapolada a partir de los datos en fase vapor, debido posiblemente al aumento de tamaño de poro que sufre el material bajo la presión de una alta ocupación (Schuring y col., 2000; Boulicaut y col., 1998; Cavalcante y Ruthven, 1995; Zikánová y col., 1987). Asimismo se ha estimado una tendencia creciente (aunque más irregular) de la difusividad del benceno en Silicalita al aumentar la ocupación del adsorbente (Shah y col., 1995; Xiao y Wei, 1992b). En general la difusividad de un adsorbato para adsorción multicomponente disminuye debido a la difusión paralela de los demás (Matsufuji y col., 2000; Ciavarella y col., 2000; Van den Broeke y col., 1999; Choudary y col., 1989). Esto implica que la información obtenida a partir de la difusión de componentes puros no es suficiente para predecir el comportamiento de mezclas multicomponente; la selectividad entonces pasa a depender fuertemente de la temperatura. La distinta difusividad y afinidad entre adsorbibles provoca en ciertas ocasiones desplazamiento del adsorbato de mayor difusividad por otro adsorbato de mayor afinidad por el adsorbente, a medida que la adsorción progresa hacia el equilibrio.

La difusividad de los hidrocarburos desciende al aumentar la longitud de la cadena carbonada debido principalmente a que hay más puntos de interacción entre el adsorbato y las paredes de los microporos al aumentar el número de carbonos (Keil y col., 2000; Webb y col.,

1999; Keipert y col., 1998; Xiao y Wei, 1992b; Choudhary y col., 1992; Heink y col., 1992). Asimismo, se ha observado que la tendencia descendente se atenúa considerablemente a partir de una longitud en torno a la del $n\text{-C}_8$ (Jolimaitre y col., 2002; Maginn y col., 1996; Xiao y Wei, 1992b). Sin embargo, para el caso de alcoholes (hidrófilos) en el interior de Silicalita (hidrófoba), la difusividad aumenta con la longitud de cadena carbonada, debido a que una mayor presencia de grupos carbonados atenúa el carácter hidrofílico del alcohol y hace aumentar la afinidad entre éste y la Silicalita (Lin y Ma, 1998). En cuanto a la influencia del tipo de canales del adsorbente, al menos en Silicalita se ha encontrado una relación periódica en función de la longitud de cadena para la difusividad en la dirección de los canales rectos (Runnenbaum y Maginn, 1997). Éste fenómeno, llamado difusión resonante, está recibiendo mucha atención en la actualidad (Kärger y col., 2003).

En cuanto a la morfología cristalina, cristales de mayor tamaño provocan una mayor resistencia a la transferencia de materia y hacen que la difusividad intracristalina disminuya. La resistencia intercristalina disminuye al disminuir el tamaño de cristal, dado que los espacios macroporosos entre cristales también disminuyen de tamaño (Kärger y col., 1986). En cuanto a los efectos superficiales, se ha observado que éstos pueden resultar limitantes para la difusión debido al colapso estructural (en caso de tratamientos hidrotérmicos) o a la deposición preferencial de coque en el exterior de la partícula (Kärger y col., 2003; Sonnemans, 1993).

En lo que respecta al contenido en Al de la zeolita, algunos autores presentan resultados de una mayor difusividad de hidrocarburos y varios compuestos inorgánicos al aumentar la relación Si/Al, por ejemplo en adsorbentes MFI (Coronas y col., 1997; Caro y col., 1993; Zikánová y col., 1987). Sin embargo, otros autores que han estudiado específicamente esta cuestión para la difusión de alguno de dichos compuestos sobre adsorbentes de un amplio intervalo de relación Si/Al no han observado tal influencia (Heink y col., 1992; Xiao y Wei, 1992b). Asimismo, aunque es conocido el aumento del volumen específico al introducir Ti en sustitución isomórfica sobre la TS-1 (Damin y col., 2002), no hay estudios específicamente encaminados a determinar la influencia de esta sustitución sobre la capacidad de adsorción. El intercambio iónico sí parece afectar a la difusividad en el interior de materiales tipo MFI, al introducir el catión un obstáculo al movimiento del adsorbato en el interior del material (Moissette y Brémard, 2001).

c) Equilibrio de adsorción

El desarrollo teórico del equilibrio de adsorción en fase líquida sobre tamices moleculares es en general muy limitado. Las principales dificultades para llevar a cabo la investigación de estos sistemas son:

- *Las interacciones intermoleculares en la fase fluida pueden afectar a la adsorción:* un adsorbible en estado líquido soporta unas interacciones mucho más fuertes que en estado gas por parte del resto de moléculas en su entorno próximo, cerca de la superficie del adsorbente (Al-Duri, 1995; Giles y col., 1960). En el caso de un adsorbible disuelto en un disolvente no adsorbible, éste puede llegar incluso a inhibir completamente la adsorción cuando las interacciones adsorbible-disolvente son más fuertes que las interacciones adsorbible-adsorbente (Macko y col., 2003).
- *El escaso conocimiento de la termodinámica de fluidos confinados:* En general la termodinámica de equilibrio sólido/fluido está mucho menos desarrollada que la del equilibrio líquido/vapor (Myers, 2002). En particular, en el interior de sólidos microporosos cristalinos, las moléculas de fluido suelen estar sometidas a un potencial electrostático que depende fuertemente de la posición, debido tanto a la composición química del adsorbente como a su estructura microporosa. Como resultado, la fase adsorbida es altamente heterogénea y difícil de abordar mediante consideraciones termodinámicas clásicas sencillas. Incluso para ocupaciones bajas del material, tanto los efectos térmicos (entalpía de adsorción) como entrópicos (entropía configuracional) pueden tener un peso similar, influyendo en la posición del adsorbato o el grado de ocupación del adsorbente. En fase líquida, además, la alta concentración de moléculas en la fase fluida suele provocar altas capacidades de adsorción, lo cual implica en general un alejamiento de la idealidad debido a interacciones no despreciables entre moléculas de adsorbato contiguas (De Meyer y col., 2003).
- *La dificultad de determinar la superficie y el volumen de microporos:* El cálculo de estos parámetros mediante el método BET a partir de las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K, conlleva una gran dificultad tanto práctica como teórica (Parra, 2004; Do, 1998). Asimismo, el empleo de otras moléculas sonda de mayor tamaño se enfrenta a la dificultad de determinar su nivel de empaquetamiento dentro de la estructura, que depende tanto de su longitud como del grado de ocupación del adsorbente (De Meyer y col., 2003). Todo ello hace especialmente difícil la estimación teórica de la capacidad máxima de adsorción, que estaría relacionada con el grado de ocupación, dependiendo la capacidad de adsorción máxima de cada sistema adsorbente/adsorbato considerado (Denayer y col., 2003; Vlught y col., 1999).
- *La dificultad en la predicción de isothermas multicomponente:* La mayoría de los modelos multicomponente propuestos hasta el momento se basan en hipótesis poco realistas o en parámetros empíricos sin significado físico claro. Asimismo, los modelos para mezclas de más de dos adsorbatos están muy poco desarrollados, debido tanto a dificultades teóricas

(aparición de interacción entre adsorbatos, competencia de adsorción, etc.) como a la escasez de datos experimentales con los que contrastar dichos modelos (Jakobtorweihen y col., 2005; Siperstein y Myers, 2001; Schenk y col., 2001).

Teniendo en cuenta todo lo dicho, en general, la capacidad de adsorción en equilibrio de un tamiz molecular depende de la concentración y estructura molecular del adsorbible, de la temperatura, del valor de λ , y de la composición, tanto de la mezcla fluida como del tamiz.

Para ocupaciones bajas del adsorbente, una isoterma tipo Langmuir ajusta razonablemente bien los datos de equilibrio monocomponente del tipo de adsorbibles empleados en este trabajo (Perdigón, 1999; Xiao y Wei, 1992b; Ruthven y col., 1991). Sin embargo, para grados de ocupación mayores, se ha encontrado un comportamiento distinto: mientras que una parafina lineal puede conservar una isoterma tipo L o incluso tipo H (clasificación de Giles y col., 1960), también pueden encontrarse isotermas que se aproximen más bien al tipo S, con uno o más puntos de inflexión. En el caso de adsorción de parafinas y metilparafinas en ZSM-5, un segundo punto de inflexión se debe a que la parafina lineal ocupa con igual afinidad tanto los canales rectos como las intersecciones, mientras que sus isómeros ramificados ocupan preferentemente las intersecciones, y han de ser empujados por un aumento de concentración en la fase fluida para que comiencen a ocupar el volumen de los canales rectos. Este mismo efecto se ha obtenido mediante simulación para adsorción de parafinas lineales y monometilramificadas sobre Silicalita, en torno a 4 moléculas/celda unidad (Vlugt y col., 1999), y sobre ZSM-5 (Sommer y col., 2003). Se ha aportado una interpretación similar para explicar las diferencias de selectividad entre o-, m- y p- xileno en fase líquida sobre Na-ZSM-5 (Choudary y col., 1989). Se ha encontrado que incluso para la misma capacidad máxima, las capacidades de adsorción son mayores para una parafina lineal que para sus isómeros monometilramificados (Schenk y col., 2001). Para adsorbatos no polares, predomina la interacción tipo Van der Waals entre adsorbato y adsorbente. En estos casos, para una estructura dada, el calor de adsorción aumenta al disminuir el tamaño de poro para sistemas en los que la capacidad de adsorción está condicionada por la entalpía de adsorción (Do, 1998; Dunne y col., 1996).

La capacidad de adsorción de componentes puros desciende al aumentar la temperatura. Así, se ha observado un cambio en la forma de la isoterma con la temperatura para Silicalita (Talu y col., 1989).

En cuanto a la composición química de tamices MFI, el parámetro de mayor influencia sobre la capacidad de adsorción es la relación Si/Al para los tamices ácidos (en los cuales cada átomo de Al se corresponde con uno de H). Al aumentar la relación Si/Al, la estabilidad térmica aumenta y el carácter hidrofílico disminuye. El caso extremo de ausencia de Al en la estructura,

Silicalita, el material es neutro sin propiedades catalíticas ni posibilidad de intercambio iónico. Existen publicados diversos trabajos que investigan la influencia de esta variable sobre la capacidad de adsorción en equilibrio, en materiales tipo MFI, en los que se muestra:

- Un ligero descenso de la entalpía de adsorción para parafinas lineales al aumentar la relación Si/Al en el interior de ZSM-5 (Arik y col., 2003).
- La Silicalita presenta un máximo en la capacidad de adsorción de hidrocarburos en el intervalo C₁- C₄ con respecto a zeolitas ZSM-5 intercambiadas con distintos cationes (Beerdson y col., 2003).
- Un descenso de capacidad de adsorción de etileno y CO₂ al aumentar la relación Si/Al, y un aumento de la selectividad a propano en las mezclas binarias de éste con los dos anteriores (Calleja y col., 1998).

Asimismo, para los materiales MFI que contienen otros elementos (cationes) distintos de Si, Al y H, ya sea intrarred o intercambiados por H⁺, se ha encontrado que el intercambio catiónico, en general, hace disminuir la capacidad de adsorción de los hidrocarburos puros, siendo esta disminución más acusada cuanto mayor sea el peso molecular del catión intercambiado (Beerdson y col., 2003; Rep y col., 2000). En concreto, en caso de intercambio con Na⁺, la reducción de capacidad es probablemente debida a que el Na⁺, al situarse preferentemente en las intersecciones (cerca de los átomos de Al), impide la ocupación de este espacio por los adsorbatos presentes (Beerdson y col., 2002). Sin embargo, para mezclas de adsorbibles, un mayor grado de intercambio puede conducir a una mayor selectividad en la separación de parafinas lineales/ramificadas.

En cuanto a la composición de la fase fluida, el equilibrio de mezclas adsorbibles multicomponente se desvía de lo observado para el caso monocomponente principalmente por cuatro razones (Al-Duri, 1995): Interacciones laterales entre las distintas sustancias en la superficie del disolvente, competencia de adsorción, efecto de tamiz molecular del adsorbente debido a la diferencia en tamaño de los distintos adsorbibles e irreversibilidad (en el caso de quimisorción irreversible). Debido a su complejidad, ninguno de estos efectos ha sido descrito matemáticamente hasta ahora. Generalmente, son mucho más pronunciados en adsorción en fase líquida que en fase gas, debido a que los líquidos tienen una densidad mucho mayor y contienen moléculas altamente interactivas.

Un efecto que puede encontrarse en adsorción multicomponente es que un adsorbato más afín al adsorbente puede desorber al resto de adsorbatos por desplazamiento, a concentraciones suficientemente altas (como las que se dan en fase líquida). Esto puede aprovecharse, por ejemplo, para separar una parafina lineal (que tiene una afinidad mayor debida a una mayor

eficiencia de empaquetamiento dentro de la estructura) de su isómero metilramificado, que también accede al interior de la estructura (Santilli, 1986; Krishna y col., 2002 y 2002b), o bien para separar una isoparafina no geminal de su isómero geminal (Funke y col., 1997). También se ha observado una fuerte influencia de la composición de la mezcla de adsorbibles en fase líquida en el caso de hidrocarburos aromáticos sobre Na-ZSM-5 (Choudary y col., 1989) o de n-parafinas de distinta longitud sobre Silicalita (Denayer y col., 2003).

En el caso de parafinas lineales y con ramificaciones sencillas, se ha encontrado asimismo que un adsorbato cuya longitud de molécula sea mayor presenta una constante de Henry más elevada en adsorción sobre las zeolitas Beta (Si/Al=12) y ZSM-5 (Si/Al=137) (Denayer y col., 1998). Para parafinas lineales sobre ZSM-5, se ha observado una fuerte influencia de la longitud de cadena sobre la capacidad adsorbida, con un mínimo para el n-C₈ próximo a 7 g/100 g_z y una tendencia creciente para longitudes cada vez mayores, asintóticamente hacia un máximo en torno a 13 g/100 g_z para longitudes a partir del n-C₁₃ (De Meyer y col., 2003; Dessau, 1980). En general, se ha observado un incremento lineal de la entalpía de adsorción con el número de carbonos de la molécula (Arik y col, 2003).

Las isoterms de equilibrio hasta ahora propuestas para los sistemas multicomponentes constituidos por mezcla de hidrocarburos son de dos tipos:

- Simuladas mediante MD (*Molecular Dynamics*) o MC (*Monte Carlo*). En concreto, la técnica CBMC (*Configurational-Bias Monte Carlo*) es de aplicación prácticamente universal y requiere muy pocas hipótesis de cálculo, que generalmente son válidas para adsorción sobre zeolitas (Frenkel y Smit, 2002; Krishna y col., 2002 y 2002b). Sin embargo, aparte de la complejidad computacional que conlleva, esta técnica se enfrenta a problemas de consistencia numérica en materiales MFI al no poder definirse con precisión cuál es la celda unidad (c.u.) representativa de la estructura cristalina (que permita una base de cálculo universal) cuando existe Al en la estructura o varios cationes intercambiados (Abdul-Rehman y col., 1990). Además, la técnica supone al adsorbato *ya dentro de la estructura microporosa*; es decir, no tiene en cuenta la barrera energética específica de entrada a los microporos desde el seno del fluido. Sin embargo, dicha barrera puede condicionar severamente la adsorción en sistemas con λ próximo a la unidad (ver, por ejemplo, el estudio de la adsorción de parafinas geminales sobre materiales MFI en: Choudhary y Choudhary, 1997; Choudhary y col., 1992; Choudary y col., 1989; Choudhary y Akolekar, 1989; Choudhary y Singh, 1986).
- Expresiones analíticas: Respecto a la simulación, tienen la ventaja de su fácil manejo y de que sus parámetros admiten una interpretación físico-química. Aunque se han propuesto

expresiones termodinámicamente consistentes que permiten la predicción de isothermas multicomponente a partir de las isothermas monocomponente de cada adsorbato, dichas expresiones suelen requerir la inclusión de factores de corrección con un alto grado de empirismo para que el ajuste a los datos experimentales sea satisfactorio y a la vez matemáticamente sencillo (Al-Duri, 1995; McKay y Al-Duri, 1989). Es necesario constatar también que no existe una nomenclatura totalmente armonizada al respecto: aunque la mayoría de las isothermas propuestas en un principio lo fueron para adsorción en fase gas, frecuentemente se han adaptado a la adsorción en fase líquida sustituyendo simplemente la presión parcial, p , por la concentración, C , como variable independiente en función de la cual expresar la capacidad adsorbida (McKay y Al-Duri, 1989), aunque en rigor, esto sólo debería ser válido en el caso de disoluciones diluidas (Marczewski, 2002).

Diversos autores (Krishna y Pascheck, 2000; Vlugt y col., 1999) han mostrado que tanto los resultados experimentales como los simulados mediante CBMC para adsorción de distintas mezclas parafínicas sobre Silicalita son susceptibles de ser representados mediante expresiones analíticas sencillas. A continuación se analizan las distintas alternativas propuestas para representar la adsorción multicomponente de hidrocarburos sobre zeolitas y zeotipos:

Isoterma de tipo estadístico (Ruthven, 1984)

Este tipo de isoterma fue propuesto para adsorción mono y multicomponente sobre zeolitas con estructura de grandes cavidades contiguas como la X o Y, que admiten dos o más moléculas en la misma cavidad, y por tanto en íntima interacción adsorbato-adsorbato. Sin embargo, un material MFI no admite más de una molécula parafínica en una localización microporosa concreta, y por ello no es esperable que las interacciones adsorbato-adsorbato sean intensas ni predominantes ni siquiera a altos grados de ocupación (Dunne y col., 1996).

Teoría IAS (Ideal Adsorbed Solution Theory: Myers y Prausnitz, 1965)

Este enfoque ha dado resultados prácticamente coincidentes con la simulación CBMC para la adsorción mono y multicomponente de distintas mezclas parafínicas y de parafinas/olefinas sobre Silicalita, con resultados satisfactorios cuantitativa y cualitativamente incluso para alta capacidad adsorbida y con desplazamiento entre adsorbatos (Jakobtorweihen y col., 2005; Schenk, 2003; Krishna y col., 2002; Schenk y col., 2001). Sin embargo, al ser una isoterma estrictamente predictiva, la formulación de la isoterma multicomponente parte necesariamente de las isothermas monocomponente de cada adsorbato por separado.

Isoterma "Langmuir competitiva" (Butler y Ockrent, 1930)

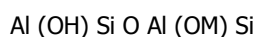
Consiste en una extensión de la isoterma de Langmuir monocomponente, con las siguientes hipótesis de partida:

- i. Para que el modelo sea termodinámicamente consistente, la capacidad de saturación máxima, $\theta_{\max,j}$, debe ser igual para todos los adsorbatos (Alkhamis y Wurster, 2002; Ruthven, 1984). Esta hipótesis sólo podría comprobarse mediante experimentación con cada uno de los adsorbatos puros. No obstante, mediante simulación CBMC (Schenk y col., 1999) se ha demostrado que la capacidad de saturación para isómeros lineales y metilramificados de hidrocarburos sobre Silicalita es muy similar.
- ii. Cada uno de los adsorbatos puros debe tener una isoterma tipo I (Alkhamis y Wurster, 2002). Diversos autores han señalado que la adsorción de parafinas lineales y ramificadas poseen puntos de inflexión abruptos al incrementarse la concentración de la fase adsorbida (Vlugt y col., 1999). Por ello, una isoterma tipo Langmuir sólo sería satisfactoria para ocupaciones bajas del material.
- iii. Todos los lugares de adsorción están accesibles por igual a todos los adsorbatos (Alkhamis y Wurster, 2002; McKay y Al-Duri, 1989). Esta isoterma predice que la relación $(\theta_j/C_j)/(\theta_k/C_k)$ es independiente de la concentración para cualquier pareja de adsorbatos j y k , lo cual se cumple muy raramente (Krishna y col., 2002; Ruthven, 1984). Diversos autores han señalado que, dependiendo de la concentración y la temperatura, puede haber grandes diferencias (difíciles de predecir) entre los posibles centros de adsorción (Denayer y col., 2003).
- iv. No debe existir interacción entre moléculas adsorbidas. En adsorbentes microporosos, esto es esperable sólo para bajas ocupaciones de adsorbente, donde cada molécula adsorbida se encuentra alejada de las demás. Sin embargo, por ejemplo se han encontrado fuertes desplazamientos de algunas parafinas lineales largas (superiores a C12) por otras en la adsorción de mezclas binarias para altos grados de ocupación (Denayer y col., 2003).

Debido a estas consideraciones, esta isoterma no sería aplicable directamente a sistemas constituidos por mezclas de hidrocarburos en materiales microporosos. No obstante, diversos autores han propuesto modificaciones sencillas que han dado un buen resultado de ajuste incluso para fase líquida, entre las que se encuentra por ejemplo la isoterma Langmuir Dual (Vlugt y col., 1999).

2.1.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las zeolitas que tienen como catión intercambiado H^+ poseen una acidez que les confiere actividad catalítica, aun sin haber sido preparados o modificados como catalizadores. Esto es un grave obstáculo para su empleo en procesos de separación, puesto que provoca la aparición de productos indeseados, además de acortar la vida útil del adsorbente. Dicha acidez se presenta en los materiales zeolíticos que contengan un catión trivalente intrarred (generalmente, un átomo de Al sustituyendo isomórficamente un átomo de Si). Un mecanismo de compensación de este defecto de carga, para dar lugar a un material eléctricamente neutro, es la asociación de cationes H^+ , que hacen aparecer grupos hidroxilo intermedios entre los átomos de Si y Al de la estructura (Gonzales y col., 1998). Considerando este efecto, la fórmula general de una zeolita de relación Si/Al = 1 puede reescribirse como:



Donde M es una especie catiónica monovalente. Únicamente los átomos de Al intrarred, que están coordinados tetraédricamente, generan centros ácidos fuertes (de Brönsted); el Al en forma de Al_2O_3 no perteneciente a la estructura puede actuar como centro ácido débil (de Lewis) o potenciar la acidez de sitios ácidos de Brönsted próximos (Jentys y Lercher, 2001). Para relaciones Si/Al bajas (en torno a 1-3) la fuerza ácida de cada centro aumenta al disminuir el contenido en Al; sin embargo para relaciones Si/Al suficientemente altas (tales como las propias de las zeolitas ZSM-5), la disminución del número de centros ácidos predomina sobre dicho efecto y por tanto globalmente la acidez del material disminuye al aumentar la relación Si/Al (Rastelli y col., 1982).

Las reacciones más comunes que pueden sufrir los hidrocarburos en la superficie ácida de tamices moleculares son:

- Craqueo: Genéricamente, consiste en la ruptura de cadenas de hidrocarburos lineales para dar lugar a hidrocarburos más ligeros, o de hidrocarburos cíclicos para dar lugar a hidrocarburos lineales. En todo caso, el craqueo es un proceso complejo que, además de la fragmentación, puede dar lugar a otros tipos de reacciones comunes de isomerización, desproporción, alquilación y deposición de coque. En el caso de H-ZSM-5, el craqueo de n-parafinas en el intervalo C_3-C_6 produce sobre todo diversos alcanos y alquenos, aunque también pueden aparecer metano o H_2 (Rastelli y col., 1982; Jentoft y Gates, 1997). La intensidad del craqueo sobre mezclas de parafinas aumenta lógicamente con la temperatura y el contenido en Al, y además con el tiempo de contacto y la proporción de n-parafina en la mezcla (Heink y col., 1992, Csicsery, 1986; Olson y col., 1980).
- Deposición de coque. Dicho coque puede ser eliminado mediante combustión, siempre que las temperaturas alcanzadas no excedan el límite tolerado por el adsorbente. Esta práctica

es muy utilizada a nivel industrial para regeneración de adsorbentes. Tamaños de poro reducidos dificultan esta deposición de coque, razón por la cual zeolitas tales como la H-ZSM-5 son especialmente resistentes a la desactivación por este efecto a pesar de su acidez (Jentoft y Gates, 1997).

Esta reactividad, en general, perjudica la operación de separación basada en adsorción, además de acortar la vida útil del adsorbente por deposición de coque. Por ello, en la práctica, es muy conveniente utilizar adsorbentes con la menor acidez posible. En el caso de la estructura MFI, la atenuación o eliminación del carácter ácido puede realizarse por alguna de estas vías:

- Utilización de Silicalita frente a zeolita H-ZSM-5 (Flanigen y Patton, 1978). Sin embargo, actualmente no existe ninguna empresa fabricante de zeolitas que suministre Silicalita en forma de partículas con resistencia mecánica suficiente para su empleo en unidades industriales.
- Desaluminización: Se han propuesto procesos de desaluminización mediante tratamiento con vapor (Dewing y col., 1985; Campbell y col., 1996), intercambio iónico con un alquilamonio (Barri y McNiff, 1987), o extracción con ácido oxálico (Apelian y col., 1993). La desaluminización se ha estudiado como método para alargar la vida útil de catalizadores como Mo/HZSM-5 (Lu y col., 2001), y se ha comprobado que reduce la formación de coque en la alquilación de tolueno (Cejka y col., 1995).
- Intercambio iónico del H^+ presente por otro catión, generalmente de los grupos IA y IIA (alcalinos y alcalinotérreos). Este intercambio se lleva a cabo poniendo en contacto una disolución que contiene el catión (por ejemplo en forma de cloruro o nitrato), con la zeolita, hasta alcanzar el máximo grado de intercambio posible. Durante la operación se sustituyen los ácidos fuertes de Brønsted H-O por centros ácidos de Lewis M-O (Huang y Kaliaguine, 1993). Sobre ZSM-5 se ha deducido por simulación molecular que, mediante intercambio con algunas especies monovalentes, el poder atenuante crece en el orden: $Li^+ < Al(OH)_2^+ < K^+ < Na^+ < AlO^+ < Ca(OH)^+$ (Gonzales y col., 1998). Con cationes monovalentes puede conseguirse un intercambio del 100 % incluso en el caso de tamaños del catión muy próximos a los de los canales del adsorbente y bajo contenido en Al (intercambio de Cs^+ sobre H-ZSM-5: Olson y col., 1980; intercambio de Na^+ y K^+ sobre ZSM-5: Mirth y col., 1990). Sin embargo, el intercambio con cationes divalentes es, en general, más difícil y rara vez supera el 60%, debido fundamentalmente a que, para relaciones Si/Al tan altas como las encontradas en una ZSM-5, es muy improbable encontrar dos átomos de Al lo suficientemente cercanos entre sí como para ser compensados por un sólo catión (McAleer y col., 1991). Como excepción, recientemente se ha observado que con el Zn^{2+} puede

conseguirse un 100% de compensación de carga en el interior de una ZSM-5, neutralizándose una sola carga negativa por catión y dejando átomos de Al aislados sin catión asociado (Kazansky y Serykh, 2004). Finalmente, debe comentarse que en el caso de materiales aglomerados, la determinación del grado de intercambio conseguido incluye la dificultad de establecer en qué medida el catión se ha incorporado a la estructura o ha quedado adsorbido en el aglomerante.

Entre las dos últimas opciones, el intercambio iónico es sin duda más sencillo y económico. Hay que apuntar en todo caso que la correcta selección y control de la temperatura del proceso es esencial para asegurar una reactividad nula en la operación de adsorción, dado que los métodos de atenuación de la acidez mencionados no tienen actualmente un grado de desarrollo tecnológico que garantice la eliminación completa de la acidez de Brønsted. Asimismo, al realizar intercambio iónico o desaluminización sobre ZSM-5 se introducen alteraciones morfológicas del volumen microporoso.

2.2 ADSORBENTES MICROPOROSOS

Una representación de la estructura de canales de tres estructuras de materiales microporosos muy utilizados para la separación de hidrocarburos se presenta en la Figura 2-1 (Baerlocher y col., 2001): MFI, BEA y AEL. En el Apéndice II se presenta una descripción detallada de los adsorbentes que presentan las estructuras mencionadas.

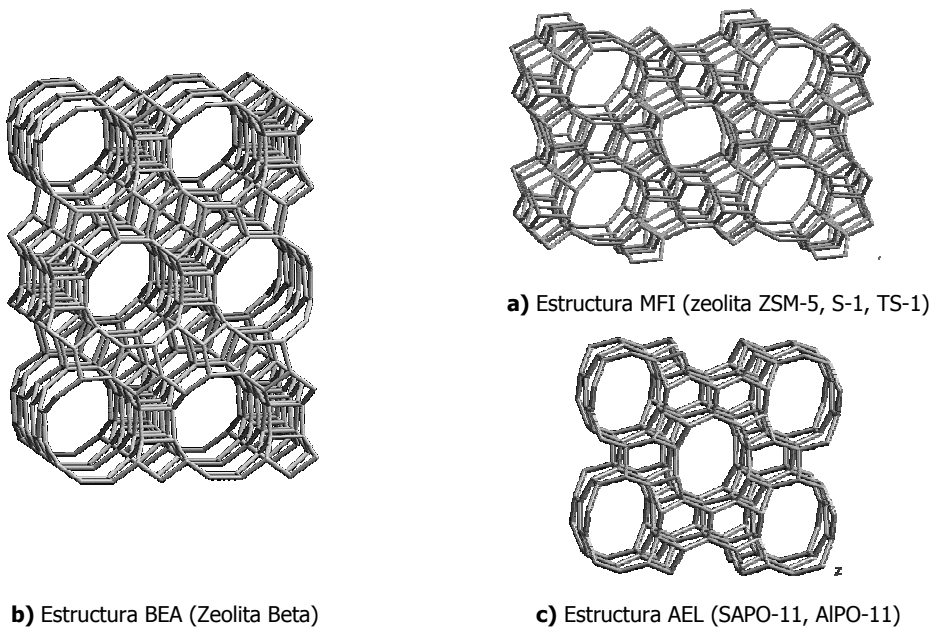


Figura 2-1.- Estructura microporosa de adsorbentes con estructura MFI, BEA y AEL.

Las principales diferencias entre ellas son:

- Mientras que las estructuras BEA y la MFI poseen dos tipos de canales que se cruzan, la estructura AEL tiene un sistema unidimensional de canales paralelos. Esto hace que la estructura AEL tenga una inferior resistencia a la desactivación por bloqueo (como el que se produce por deposición de coque).
- La estructura AEL es la que tiene el poro más claramente elipsoidal, lo que podría dar lugar a una mayor selectividad de forma que las otras dos estructuras.

2.3 PROCESOS DE SEPARACIÓN

Los procesos de separación basados en la adsorción sobre tamices moleculares pueden clasificarse en dos grandes grupos:

1. Purificación de corrientes, como la eliminación de VOCs (Khan y col., 2000) o alcoholes (Dessau, 1980) de corrientes acuosas.
2. Separación de mezclas: La adsorción selectiva sobre este tipo de materiales sintéticos permite separaciones mucho menos favorables por destilación o por cristalización fraccionada (Schenk y col., 2001).

El empleo de un lecho fijo utiliza necesariamente partículas que permitan una porosidad suficiente; tal como se generan desde la síntesis, los adsorbentes no son directamente utilizables en instalaciones de escala industrial, debido a que en general constituyen un polvo cristalino muy fino (en torno a $d_p = 1 - 10 \mu\text{m}$), que produciría unas pérdidas de carga inadmisibles al paso del fluido por un lecho fijo de adsorción. Para solucionar esta dificultad técnica, deben usarse partículas de un tamaño adecuado ($d_p = 0.3 - 1 \text{ mm}$: Timmons, 1999; $d_p = 0.25 - 1.9 \text{ mm}$: Kulprathipanja y col., 2003), de una resistencia mecánica suficiente y que sean estables a la temperatura requerida. Aunque existen trabajos publicados sobre síntesis de agregados macrocristalinos de zeolita pura (Lee y col., 2001 y 2003; Tosheva, 2001; Shimizu y Hamada, 1999), en la práctica industrial los adsorbentes se aglomeran. El proceso consta de tres pasos en serie (Kulprathipanja y col., 2003):

- i. Aglomeración por adición de un material que actúa como adhesivo (aglomerante). Los aglomerantes suelen ser mezclas, en variadas proporciones, de sepiolita, caolinita, atapulgita y montmorillonita, con adición de Al_2O_3 , SiO_2 , u óxidos metálicos. Las arcillas pueden usarse tal como se extraen del terreno, o pueden ser sometidas a calcinación o diversas modificaciones antes de utilizarse como aglomerantes. La proporción de aglomerante suele estar en torno al 10-20 % p del producto final. Se han ensayado varios

materiales y métodos para adsorbentes microporosos de tamaño de poro superior a la zeolita 5A; una relación de los mismos se presenta en la Tabla 2-2 (Calles, 1994).

- ii. Compactación: Empastillado o extrusión a través de una matriz (cilíndrica o de otro perfil) o granulación (para formar partículas esféricas). En cuanto a la extrusión, varias compañías proporcionan adsorbentes en forma de pellets (Tabla 2-2). El material ha de calcinarse tras la aglomeración para alcanzar la resistencia mecánica necesaria.
- iii. Reducción de tamaño (si fuese necesario) y selección del tamaño final mediante tamizado

Tabla 2-2.- Aglomerantes para adsorbentes tipo BEA, AEL, MFI.

Aglomerante	Adsorbente	% peso	Referencia
SiO ₂ (base)	Silicalita	20	Kulprathipanja y col., 2003
SiO ₂ / Na ₂ SiO ₃	ZSM-5, Silicalita	n.e.	Langford y col., 1999
Pseudobohemita	Zeolitas pentasil	20	Vosmerikov y col., 2002
Bentonita/Caolinita	ZSM-5	20	Choudhary y Singh, 1986
	ZSM-5	n.e.	Cao y Sircar, 2001
	ZSM-5	n.e.	Timmons, 1999
Al ₂ O ₃	ZSM-5	35	Willms, 1993

n.e.: no especificado

El aglomerante es en general un material amorfo con una capacidad de adsorción despreciable frente a la zeolita. Sólomente en el caso de materiales de elevada área superficial (sepiolita o montmorillonita) puede producirse alguna pérdida de selectividad debido a la adsorción sobre el aglomerante. El aglomerante puede obstaculizar en algún grado el acceso de los adsorbibles a la estructura microporosa del adsorbente, debido a que la fracción de superficie de adsorbente en contacto con el aglomerante resulta ocluida por éste (Calles, 1994; Ruthven, 1984; Breck, 1974). Cuando el aglomerante es Al₂O₃, el contenido en Al del aglomerante se ha comprobado que no interfiere con las propiedades de la zeolita debidas a su propio Al intrarred, tanto en lo que se refiere a intercambio iónico como a actividad catalítica (Olson y col., 1980).

En el área de las operaciones de separación, una de las tecnologías de adsorción sobre zeolitas más extensamente desarrollada hasta el momento es la separación de hidrocarburos parafínicos del queroseno, proceso Molex[®] (Broughton, 1968). En fase líquida se trabaja a alta temperatura (en torno a 175 °C) para reducir la viscosidad de las corrientes tratadas y así facilitar su flujo a través de un lecho fijo de adsorbente.

2.3.1 INDUSTRIA DEL REFINO. ELEVACIÓN DEL ÍNDICE DE OCTANO

Las parafinas ramificadas encuentran utilidad en la elevación del índice de octano de carburantes convencionales. Las parafinas ramificadas se prefieren a las n-parafinas como ingredientes de los carburantes porque proporcionan índices de octano más elevados. Una relación del índice de octano de parafinas puras se presenta en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3.- índice de octano de distintos hidrocarburos

Sustancia	Fórmula	MON ¹	RON ²
n-Butano	C ₄ H ₁₀	89.6	
2-Metilbutano	C ₅ H ₁₂	90.3	
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	26.0	30.0
2-Metilpentano	C ₆ H ₁₄	73.5	74.5
3-Metilpentano	C ₆ H ₁₄		75.5
2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄		94
2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄		105
n-Heptano	C ₇ H ₁₆	0	
2,2,4-Trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	100	
2,3,4-Trimetilpentano	C ₈ H ₁₈	95.9	
2,5-Dimetilhexano	C ₈ H ₁₈	55.7	

¹ MON= *Motor Octane Number*. Fuente: Chevron Products Company, 2000.

² RON= *Research Octane Number*. Fuente: Calero y Col., 2001.

La reducción del contenido en n-parafinas de una fracción de petróleo se lleva a cabo mediante una combinación de dos pasos en serie:

- i. Isomerización de las n-parafinas presentes para producir parafinas monometil y dimetil ramificadas, obteniéndose una corriente de producto que contiene estos tres tipos de hidrocarburos en equilibrio termodinámico.
- ii. Separación de las n-parafinas mediante adsorción sobre materiales microporosos. En esta etapa comúnmente se separa la fracción de parafinas lineales no isomerizadas, retornándolas al reactor de isomerización; sin embargo, la separación óptima se alcanzaría si se separasen selectivamente las dimetil-parafinas como salida del proceso (que son los hidrocarburos de mayor índice de octano), retornando el resto de los hidrocarburos hasta su isomerización total. Aunque esto es posible mediante enfriamiento (puesto que el punto de congelación de las n-parafinas es significativamente superior al de sus isómeros ramificados), las bajas temperaturas requeridas (120-180 K) hacen inviable el proceso desde el punto de vista económico. Sin embargo, el mismo principio que causa dichas diferencias de punto de congelación causa las diferencias de selectividad en adsorción a temperatura ambiente, lo cual hace de esta tecnología una alternativa muy atractiva y aún no explotada industrialmente para estas separaciones (Schenk y col., 2001; Calero y col., 2001).

2.3.2 OBTENCIÓN DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE SURFACTANTES BIODEGRADABLES.

La biodegradabilidad de los surfactantes depende críticamente de la morfología de la cadena carbonada que une los grupos hidrófilo e hidrófobo, y por tanto de la mayor o menor selectividad del proceso de producción de dicha cadena. La biodegradación aerobia de hidrocarburos consiste básicamente en su oxidación enzimática, carbono a carbono, comenzando por uno de los extremos de la cadena carbonada. Ésta es la causa de que la biodegradación esté favorecida cuanto más simple sea la molécula. Asimismo, la asimilación metabólica del hidrocarburo requiere que éste haya pasado a la fase acuosa, donde vive la comunidad bacteriana responsable. Por tanto, el proceso global de biodegradación consiste básicamente en dos etapas en serie, la primera de transferencia de materia hacia la fase acuosa, y la segunda de oxidación enzimática.

En general, puede decirse que las parafinas lineales son el grupo de compuestos más biodegradable, presentando en gran número de estudios una desaparición prácticamente completa con una velocidad de digestión muy superior a la de cualquier otro tipo de hidrocarburo (Garrett y col., 2003; George y col., 2002). Para hidrocarburos saturados de igual número de carbonos, el isómero monometil es siempre más biodegradable que el isómero dimetil (George y col., 2002).

Las parafinas geminales (que poseen un carbono cuaternario) son especialmente resistentes a la biodegradación (Höhener y col., 2003; Boreham y col., 1995; Halpern, 1995). En ensayos de biodegradación de LAS e iso-LAS (LAS con una ramificación metilo en la cadena alifática), se observó la siguiente relación decreciente en biodegradabilidad: LAS \geq iso-LAS no geminal \gg iso-LAS geminal; en cuanto a la posición del carbono cuaternario, dentro de los iso-LAS geminales estudiados, se observó que el más extremo 2 metil, 2 fenil-undecano es más biodegradable que el más central de sus isómeros geminales, el 5 metil, 5 fenil-undecano (Nielsen y col., 1997). En cuanto a las parafinas ramificadas no geminales, existe una relación decreciente en biodegradabilidad del tipo: 2 metil- $>$ 4 metil- $>$ 3 metil- alcanos ; 3 metil-hexano $>$ 3 metil-pentano, debido muy probablemente a que, mientras que la biodegradación de metilos extremos y de segmentos de tres átomos de carbono está favorecida, los segmentos de dos átomos son más resistentes a la biodegradación (George y col., 2002).

Debido a todo lo expuesto, se ha reivindicado el uso de monometilparafinas como materia prima equivalente a las parafinas lineales para la producción de surfactantes (Kulprathipanja y col., 2003). Se ha propuesto el uso de parafinas con ramificaciones simples (metil, etil o propil alcanos) como base para la producción de tensoactivos tipo MABS, de similares características detergentes que el LAS utilizado ampliamente en la actualidad. Estos mismos productos se han propuesto como aceite lubricante, debido a su apropiada densidad y viscosidad para esta aplicación.

De todas las fracciones petrolíferas que contienen monometilparafinas, las dos más atractivas son, por su abundancia en el mercado y contenido en monometilparafinas:

1. Queroseno: Fracción de la destilación atmosférica del crudo de petróleo, intermedio (respecto a puntos de ebullición y densidad) entre el diesel y la gasolina. Se emplea usualmente como combustible (para calefacción o aviación) y disolvente de otras fracciones (como el betún). Respecto a composición en monometilparafinas, es rico en metilparafinas C11 a C13, en proporciones tales como las mostradas en la Figura 2-2. Respecto a su abundancia en el mercado, comparado con otras fracciones de destilación que también contienen parafinas, en la Tabla 2-4 se presentan distribuciones típicas de producción de refinería, para tres niveles de complejidad de la misma. En ella puede observarse que el queroseno representa siempre un porcentaje significativo de la producción total (10-20 %), incluso por encima del diesel.

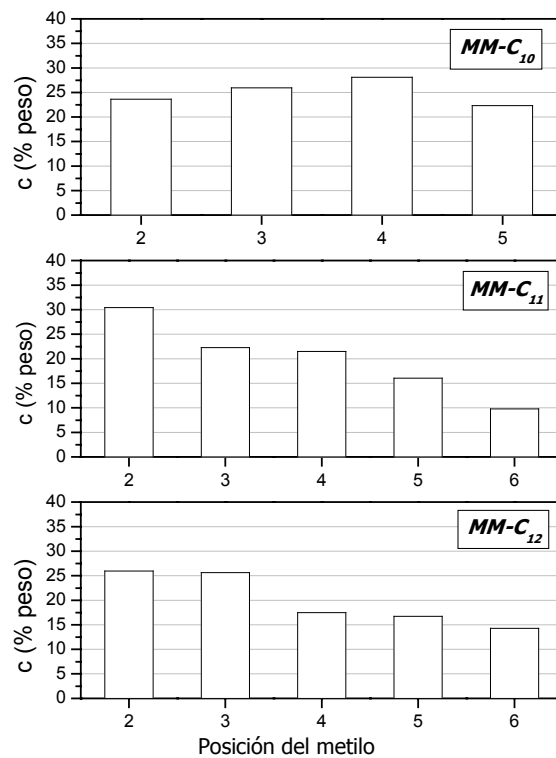


Figura 2-2.- Proporción relativa de monometilparafinas en el queroseno

Tabla 2-4.-Rendimientos típicos en diferentes tipos de refinería (%)

	Simple	Semi-compleja	Compleja
Gasolina	30	50	65
Queroseno	10	19	20
Diesel	20	17	25
Residual	35	20	0

2. Refinado del proceso Molex[®]: El proceso Molex[®] presenta un alto rendimiento de recuperación de todas las n-parafinas presentes en el queroseno; por ello, la corriente de refinado del proceso, que normalmente se devuelve a refinería, es una materia prima más rica en monometilparafinas que el queroseno de partida, con la misma proporción relativa señalada en la Figura 2-2. Este refinado resulta óptimo también debido a los tratamientos que se realizan sobre el queroseno directo de destilación (Figura 2-3).

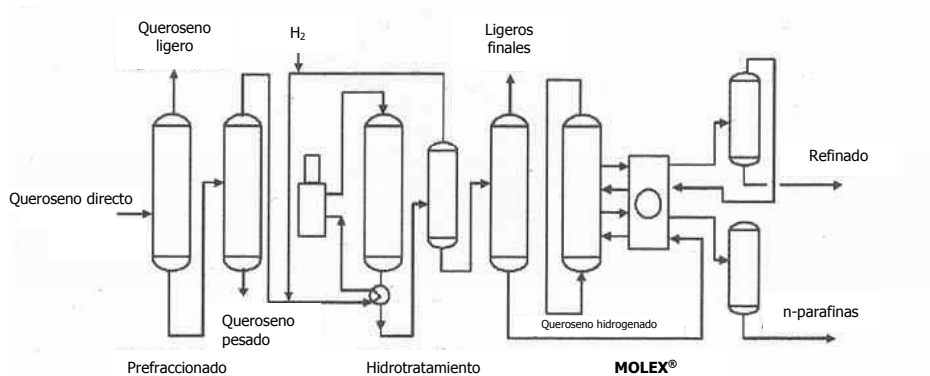


Figura 2-3.- Esquema de tratamiento del queroseno para la extracción de n-parafinas.

2.4 ADSORCIÓN DE MEZCLAS DE PARAFINAS LINEALES Y RAMIFICADAS SOBRE ESTRUCTURAS MFI, BEA Y AEL.

Se han publicado numerosos trabajos que abordan diversos aspectos sobre la influencia de la naturaleza de las parafinas y del tipo de adsorbente en la adsorción de mezclas de parafinas sobre zeolitas o zeotipos con estructuras MFI, BEA y AEL. Las más relevantes se reseñan a continuación.

2.4.1 INFLUENCIA DEL TIPO DE ADSORBIBLE

a) Diferencias entre hidrocarburos lineales y ramificados.

Existen numerosos trabajos coincidentes en señalar la difusividad muy superior de los hidrocarburos lineales con respecto a los ramificados en los canales de una zeolita o zeotipo. Algunos ejemplos son:

1. Valores de difusividad para n-C₄ y n-C₆ sobre H-ZSM-5 muy superiores a los observados para el i-C₄ y el 2M-C₅ (Keipert y col., 1998).
2. Selectividad dos órdenes de magnitud mayor del n-hexano respecto a su isómero 2,2 DM-C₄, en permeación a través de una membrana de ZSM-5 (Jareman y col., 2003; Krishna y Paschek, 2000).

3. Difusividad del n-C₄ tres órdenes de magnitud mayor que para el i-C₄ sobre ZSM-5 y ZSM-22 (Schuring y col., 2000).
4. Difusividad de i-C₄ inferior a la del n-C₄ sobre Silicalita (Hufton y Danner, 1993b).
5. Velocidad de hidrogenación dos órdenes de magnitud superior para la olefina lineal con respecto a la ramificada sobre Pt-ZSM-5 (Csicsery, 1986).

Asimismo, existen trabajos que indican la mayor afinidad de las n-parafinas con respecto a las ramificadas de similar longitud de cadena sobre zeolitas y zeotipos. Por ejemplo se ha encontrado una adsorción preferencial de n-parafinas sobre sus isómeros ramificados (Denayer y col., 1998) o constantes de Henry un 40% inferiores para el i-butano con respecto al n-butano sobre Silicalita (Hufton y Danner, 1993).

b) Diferencias entre n-parafinas y parafinas ramificadas no geminales

Las monometilparafinas presentan una menor difusividad respecto a sus isómeros lineales, como señalan tanto trabajos de simulación (Webb y col., 1999) como experimentales (Cavalcante y Ruthven, 1995; Shavit y col., 1992). En cuanto a la posición del grupo metilo en la cadena principal, se encontró que una ramificación en el extremo da lugar a una mayor difusividad, debido probablemente a la mayor flexibilidad de la molécula para minimizar su diámetro crítico a su paso por los canales del material (Zhu y col., 2003; Cavalcante y Ruthven, 1995). En cuanto a la distinta afinidad por el adsorbente, se ha encontrado una diferencia significativa entre las constantes de Henry en la adsorción de hidrocarburos lineales (Denayer y col., 1998) con valores más elevados para las n-parafinas que para las parafinas ramificadas (mono-, di- y tri-). Sobre materiales MFI, también se ha observado una preferencia constante del n-butano sobre el isobutano, para distintas temperaturas y grados de intercambio catiónico (Beerdsen y col., 2003). Finalmente, en cuanto a la posición del metilo en la cadena de monometilramificadas, en la zeolita Beta (Si/Al = 12) se ha observado una mayor afinidad por las posiciones más extremas, mientras que en la zeolita ZSM-5 (Si/Al = 137) no se observó una tendencia definida en este sentido (Denayer y col., 1998).

c) Diferencias entre parafinas geminales y no geminales

Para los materiales tipo MFI, una parafina geminal (la que posee al menos un carbono cuaternario) tiene severamente restringido el acceso a los canales, presentando una difusividad muy inferior a su isómero no geminal (Cavalcante y Ruthven, 1995; Xiao y Wei, 1992b), y una adsorción prácticamente nula (Choudhary y col., 1992) o varios órdenes de magnitud inferiores a sus isómeros no geminales (Jolimaitre y col., 2002). Se puede decir, por lo tanto, que una parafina geminal es separada del resto de sus isómeros mediante el mecanismo de tamiz molecular del adsorbente.

d) Diferencias entre hidrocarburos lineales y cíclicos

Los hidrocarburos cíclicos saturados presentan una difusividad inferior a las dimetilparafinas no geminales de igual número de carbonos (Cavalcante y Ruthven, 1995). Esto es posible debido a la flexibilidad de la molécula (que accede al interior de la estructura aunque tenga un diámetro crítico superior al tamaño de poro del adsorbente). Los hidrocarburos aromáticos presentan difusividades mucho mayores que los saturados de igual número de carbonos (benceno respecto a ciclohexano: Xiao y Wei, 1992). En cuanto a la capacidad de adsorción en equilibrio, las n-parafinas presentan valores mayores que sus isómeros cíclicos, y, entre los cíclicos, los aromáticos se adsorben más favorablemente que los saturados (Stach y col., 1986; Dessau, 1980). Sobre la estructura MFI, la capacidad de adsorción de parafinas lineales aumenta con la longitud de la cadena hasta un máximo en torno a 13 g/100g_z a partir del n-C₁₃ (De Meyer y col., 2003).

2.4.2 INFLUENCIA DEL TIPO DE ADSORBENTE

En cuanto al efecto de tamiz molecular del adsorbente, de acuerdo tanto con los valores del parámetro λ presentados en la Tabla 2-1 como con datos experimentales obtenidos por distintos autores, se ha observado que:

- Las parafinas lineales son admitidas en los tres tipos de estructuras.
- Los materiales de estructura MFI rechazan las parafinas geminales (Choudhary y col., 1992) y los aromáticos multi-ramificados excepto el o- y p- xileno (Perdigón, 1999; Bekkum y col., 1991).
- Los materiales de estructura AEL rechazan completamente el mesitileno.
- Los materiales de estructura BEA no rechazan completamente ninguna de las sustancias mencionadas.

Sobre la difusividad de parafinas que acceden al interior de los poros de los adsorbentes, puede decirse que el orden de prioridad en la difusión de los isómeros es:

- Adsorbentes tipo MFI (Silicalita: Cavalcante y Ruthven, 1995; ZSM-5: Xiao y Wei, 1992b):
lineal > monometil > cíclico aromático >>
dimetil no geminal > cíclico saturado > dimetil geminal

A tiempos de contacto suficientemente largos, para los cuales la influencia de la distinta afinidad de los adsorbatos por el adsorbente prevalece, se puede decir que:

- Adsorbentes tipo MFI: Las n-parafinas tienen la capacidad de desplazar a sus isómeros metilramificados en la fase adsorbida (Zhu y col., 2003) y a aromáticos (Dessau, 1980); las

n-parafinas tienen mayor afinidad por el adsorbente que sus isómeros ramificados (Santilli, 1986), y éstos más que los aromáticos del mismo número de carbonos (Dessau, 1980).

- Adsorbentes tipo BEA: Es esperable que haya una adsorción significativa tanto de las parafinas lineales como de sus isómeros ramificados en todos los casos.

Como conclusiones generales sobre la adsorción de diferentes tipos de hidrocarburos sobre materiales microporosos con estructuras MFI, BEA y AEL puede afirmarse que:

- Las parafinas lineales son adsorbidas con mayor rapidez y presentan mayores capacidades de adsorción en el equilibrio.
- Las parafinas ramificadas no geminales son siempre adsorbidas en distinto grado, dependiendo de las condiciones y los materiales utilizados. Las parafinas geminales, cuando se adsorben, lo hacen en mucho menor grado que sus isómeros no geminales.
- Los hidrocarburos cíclicos son adsorbidos siempre en algún grado (al menos hasta el C₆) dentro de los tres tipos de materiales, con preferencia por los aromáticos sobre los saturados para igual número de carbonos. Los cíclicos ramificados son adsorbidos o rechazados dependiendo del tamaño molecular y la posición de la ramificación.

2.5 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

Recientemente la separación selectiva de monometilparafinas ha cobrado un especial interés económico para su uso como alternativa aún no explotada a las parafinas lineales en la industria de producción de surfactantes para detergentes sintéticos, al presentar equivalentes propiedades físico/químicas para esa aplicación y similar biodegradabilidad (Kulprathipanja y col., 2003).

La presente investigación tiene como objetivo principal, la selección de un adsorbente que permita la separación en fase líquida de monometilparafinas con máxima selectividad y capacidad en mezcla con otras parafinas lineales, dimetilparafinas y parafinas geminales. Asimismo, como objetivo secundario, se realizará un estudio de las variables fundamentales que afectan al proceso de separación en lecho fijo para el adsorbente seleccionado.

Se utilizarán tres tipos de tamices moleculares con valores teóricos de $\lambda \leq 1$ con respecto a monometilparafinas pero con valores de $\lambda \geq 1$ con respecto a parafinas geminales: AEL, BEA, MFI, de distinta relación Si/Al, incluyendo materiales ácidos e intercambiados con distintos cationes. Se utilizarán asimismo mezclas mono y multicomponente de parafinas representativas de las parafinas existentes en el refinado Molex[®], diluidas en un disolvente no adsorbible.

Los ensayos se realizarán tanto en tanque agitado (a temperatura y presión ambiente) como en lecho fijo (a alta temperatura y presión y en régimen laminar, más representativo de condiciones industriales). Los ensayos en tanque agitado permitirán determinar la evolución de la concentración de los adsorbibles en la fase fluida con el tiempo, en contacto con una cantidad prefijada de tamiz, a fin de seleccionar el adsorbente más selectivo y con mayor capacidad de adsorción de monometilparafinas.

En lecho fijo se determinarán curvas de rotura y a partir de ellas los parámetros característicos de adsorción tanto a rotura como a saturación del tamiz seleccionado. Asimismo, se determinará la influencia de variables del proceso (caudal, concentración, tiempo de contacto) sobre dichos parámetros. A partir de estas curvas de rotura se determinarán también las isothermas de equilibrio multicomponente de una de las mezclas utilizadas, debido tanto a que el control de temperatura es siempre más fiable en procesos de flujo como a la seguridad de que indudablemente se ha alcanzado el equilibrio de adsorción al final del experimento (cuando la concentración de todos los adsorbibles es la misma tanto en la entrada como en la salida de la instalación).

3. INSTALACIONES EXPERIMENTALES

3.1 TANQUE AGITADO

Los experimentos en tanque agitado se realizaron en el interior de tubos de vidrio Pyrex de 12 cm³ cerrados herméticamente con tapones de vitón para evitar pérdidas. Los tubos se sumergieron completamente en un baño de agua termostatado, ajustados dentro de un tambor rotatorio cuya velocidad de giro puede seleccionarse (Figura 3-1).

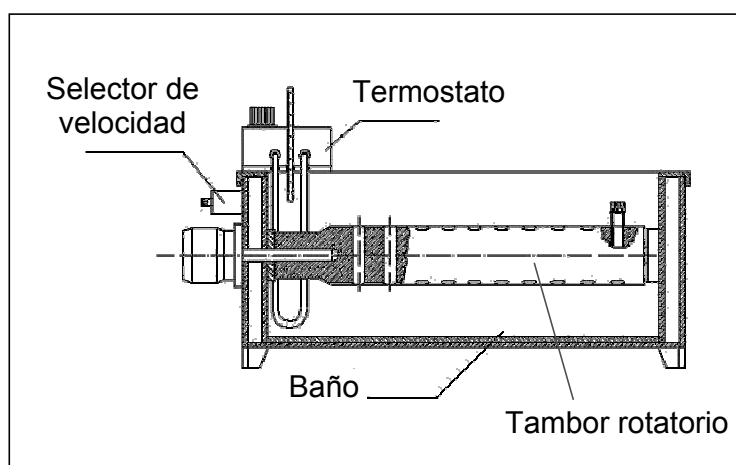


Figura 3-1.- Instalación de adsorción en tanque agitado

3.2 LECHO FIJO

Los experimentos en lecho fijo se realizaron en la instalación que se muestra en la Figura 3-2. Esta instalación, empleada en un trabajo de investigación anterior (Castillo, 2003), fue modificada en cuanto a diseño y a instrumentación y control. Todas las conducciones y depósitos son de acero AISI 316. La instalación puede dividirse en tres zonas:

I. SISTEMA DE ALIMENTACIÓN DE MEZCLAS LÍQUIDAS Y DE GAS DE PURGA

El sistema de alimentación de las mezclas líquidas consta de:

- Tres depósitos cilíndricos (1, 2 y 3), con un diámetro igual a la altura, 17 cm, y espesor de 1,5 mm. Estos depósitos operan a presión atmosférica; el fluido descarga hasta la bomba mediante válvulas de tres vías (9 y 12).
- Bomba dosificadora (4) de pistón Dosapro que aspira la mezcla tras pasar por un filtro de malla metálica (17) y que proporciona un caudal máximo de 0.5 L/h con una contrapresión de 300 bar. La bomba está provista de un manómetro tipo Bourdon clase 1 (5) (intervalo de medida: 0 ÷ 250 barg; precisión: ± 5 bar) que indica la presión de descarga (presión máxima en la instalación). A la salida de la bomba existe una válvula de seguridad (21) tarada a 40 barg.
- Válvula de tres vías (11) para toma de muestra y manómetro tipo Bourdon clase 1 (6) (intervalo: 0 ÷ 60 barg; precisión: ± 1 bar)

Se dispone también de una línea auxiliar de gas inerte para la etapa de desorción térmica, provista de una botella a presión de He (200 barg). En la conducción se inserta una electroválvula todo/nada (14) conectada a un temporizador y una válvula antirretorno (18) situada inmediatamente antes de la conexión con la conducción de alimentación. También se dispone de otra línea auxiliar tras la válvula de corte general (10), consistente en un tubo de conexión a vacío a través de dos válvulas (15 y 16).

II. LECHO FIJO DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN Y SISTEMA DE CALEFACCIÓN

En esta zona es donde se encuentra el lecho de adsorción, y está constituida por:

- Conducción de alimentación en la que se inserta un sensor de presión (22) que ordena la parada de la bomba en caso de presión alta.
- Termopar (7) que mide la temperatura en el interior de la instalación en el punto de comienzo de la calefacción.
- Lecho de adsorción (Figura 3-3): En el interior de esta zona se encuentra la columna de adsorción de lecho fijo y flujo descendente, constituida por un tubo de acero inoxidable

AISI 316, con un diámetro interno de 0.49 cm y 179 cm de longitud, que se arrolló en forma de espiral, 16 espiras, con un diámetro externo de 4 cm y un paso de espira medio de 1.6 cm. Consta de una carcasa cilíndrica que contiene tres hornos eléctricos (HI, HII y HIII) en serie con recubrimiento cerámico y alimentados directamente con la tensión de red (~ 220 V). Cada horno posee también un controlador tipo PID Honeywell Serie SA-90 (TIC). La potencia máxima instalada es de 1400 W para H1, y 1500 W para H2 y H3, y se suministra mediante resistencias de cartucho (4×350 W, 6×250 W y 6×250 W, respectivamente).

- Salida: tras una fracción de lana de vidrio compactada sobre la que descansa el lecho, se encuentra un termopar (8), donde se mide la temperatura del lecho (T_{lecho}). Esta señal de temperatura también se transmite hasta un relé de seguridad que corta el paso de corriente a los hornos en caso de temperatura T_{lecho} alta. Este relé tiene asociado un display que indica T_{lecho} (precisión: ± 0.05 °C) en el armario eléctrico.

Todas las temperaturas medidas se muestran en un indicador Honeywell 8476, y se registran en un equipo Honeywell Versaprint 131 de 6 canales. En esta zona todas las conducciones son de $\frac{3}{4}$ ", y todos los termopares son de Chromel-Alumel (tipo K).

III. EFLUENTE DEL LECHO

A la salida del lecho se inserta en la conducción:

- Un manómetro (13) tipo Bourdon Clase 1 (intervalo: 0 ÷ 60 barg; precisión: ± 1 bar)
- Una válvula de asiento (19) Veriflo en acero AISI 316L (B.P.R.) de accionamiento manual que puede soportar una presión máxima a la entrada de 138 barg. Su grado de apertura permite seleccionar la presión requerida en la instalación durante el experimento.
- Un rotámetro (20) tras el cual se toman las muestras a temperatura ambiente, que se encapsulan para su posterior análisis.

3.3 SISTEMA DE ANÁLISIS

Está constituido por un cromatógrafo de gases (CG) Perkin Elmer modelo A/S dotado de un detector de ionización de llama y provisto de un brazo automático de muestreo, que inyecta de forma programada hasta un máximo de 82 muestras consecutivas, almacenadas en un carro giratorio. La columna cromatográfica es capilar (CAP) apolar (100 % polisiloxanos).

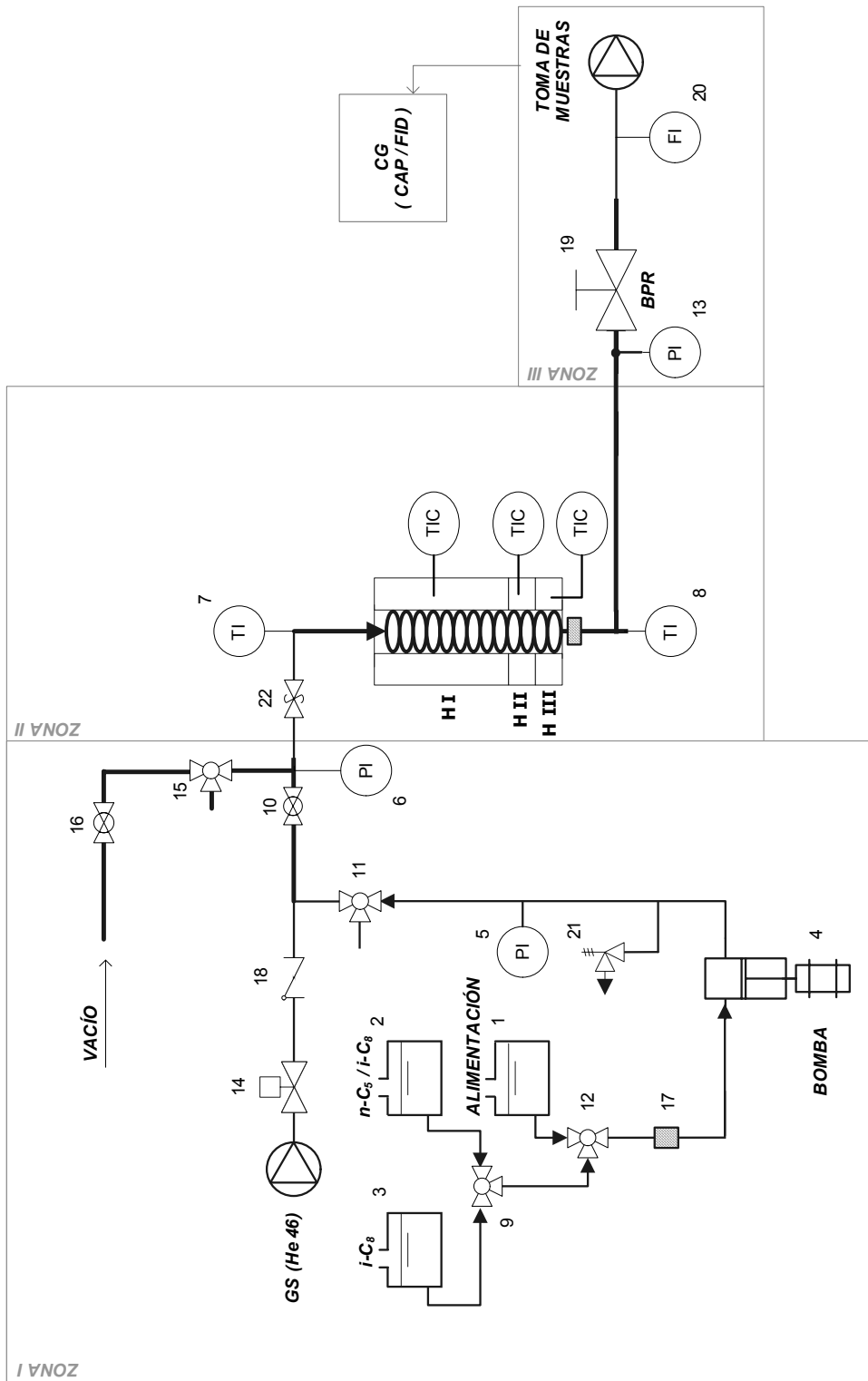


Figura 3-2.- Instalación de adsorción en lecho fijo.

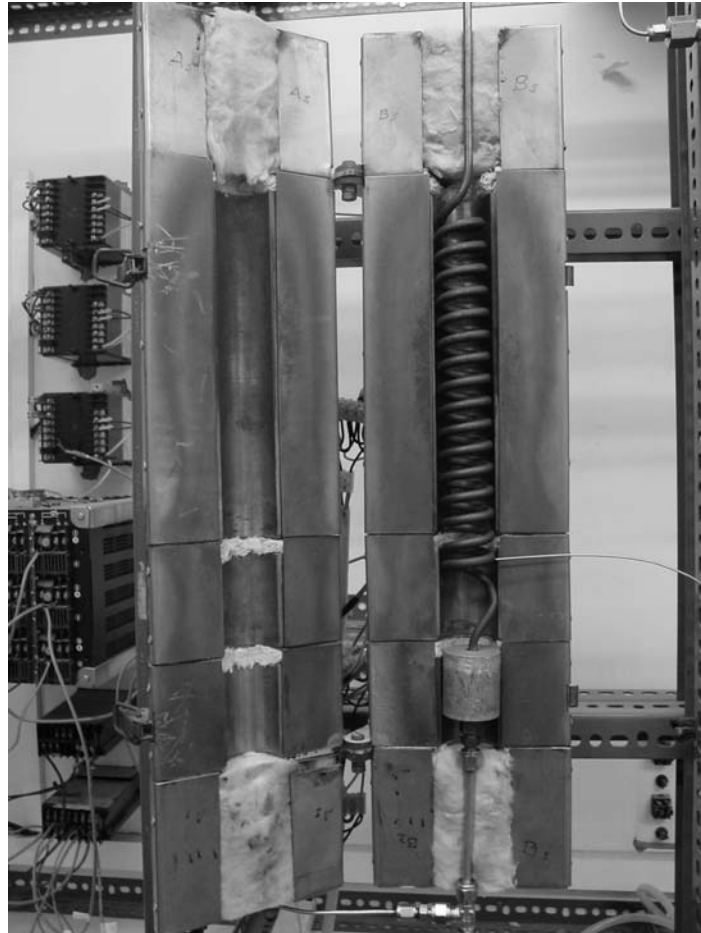


Figura 3-3.- Instalación de adsorción en lecho fijo. Lecho de adsorción y horno de calefacción.

4. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

4.1 MATERIALES

4.1.1 MEZCLAS LÍQUIDAS

Las siete mezclas líquidas utilizadas en los experimentos de adsorción se presentan en la Tabla 4-1. Pueden agruparse en tres tipos:

- Mezclas A, B y C: Preparadas a partir de compuestos puros diluidos en 1,3,5-trimetilbenceno, para ensayo en tanque agitado.
- Mezclas D, E y F: Para su preparación se han utilizado dos mezclas diferentes de isómeros C13 preparados por el Centro de Investigación de Cepsa: C13-1 y C13-2, cuya se indica en la Tabla 4-2. La proporción relativa de las monometilparafinas C13 en cada una de ellas se muestra en la Figura 4-1. Además, se utilizó también una mezcla C13-3 obtenida mezclando las dos primeras en proporción $C13-1/C13-2 = 5,5 \text{ g/g}$, de modo que la concentración de los cinco MM-C₁₂ en ella es muy similar, tal como se muestra en la citada Figura 4-1. Las mezclas D, E y F estuvieron compuestas por:
 - Mezcla D: Mezcla C13-1 en 1,3,5-trimetilbenceno, para ensayo en tanque agitado.

- Mezcla E: Mezcla C13-2 en 2,2,4-trimetilpentano (trazador: 1,3,5-trimetilbenceno), para ensayo en lecho fijo.
- Mezcla F: Mezcla C13-3 en 2,2,4-trimetilpentano (trazador: 1,3,5-trimetilbenceno), para ensayo en lecho fijo. Esta mezcla se preparó mediante mezcla de las mezclas C13-1:C13-2 en proporción 5.5:1 g/g. Esta proporción conduce a una mínima diferencia de concentraciones entre las cinco MM-C₁₂.
- Mezcla G: para realizar la desorción por desplazamiento en ensayo en lecho fijo (etapa de desorción en los experimentos de adsorción hasta t_r/lavado/desorción; para la etapa de lavado se utilizó 2,2,4-trimetilpentano puro).

Tabla 4-1.- Composición de las mezclas de adsorción utilizadas (% peso)

Adsorbible	Pureza %	$\rho_{20\text{ }^\circ\text{C}}$ kg/m ³	Proveedor	Mezcla de adsorción						
				A	B	C	D	E	F	G
Pentano	99	625	SDS	-	-	-	-	-	-	60
Tetradecano	99	765	PETRESA	0.625	0.132	-	-	-	-	-
3-Metilpentano	99	621	Fluka	0.625	0.790	0.833	-	-	-	-
2,3-Dimetilheptano	99.4	726	Aldrich	0.625	0.790	0.833	-	-	-	-
2,2,4-Trimetilpentano	99.5	692	SDS	0.625	0.790	0.833	-	96.2 ⁽¹⁾	92.5 a 99.3	40
1,3,5-Trimetilbenceno	99.1	860	Aldrich	97.5	97.5	97.5	97.5	0.50	0.50	-
Mezcla C13-1	(2)	758	CIC	-	-	-	2.50	-	-	-
Mezcla C13-2	(2)	757	CIC	-	-	-	-	3.31	-	-
Mezcla C13-3	(3)	758	-	-	-	-	-	-	0.213 a 7.0	-
Total monometilparafinas				0.625	0.790	0.833	1.84	1.84	0.151 a 5.0	-

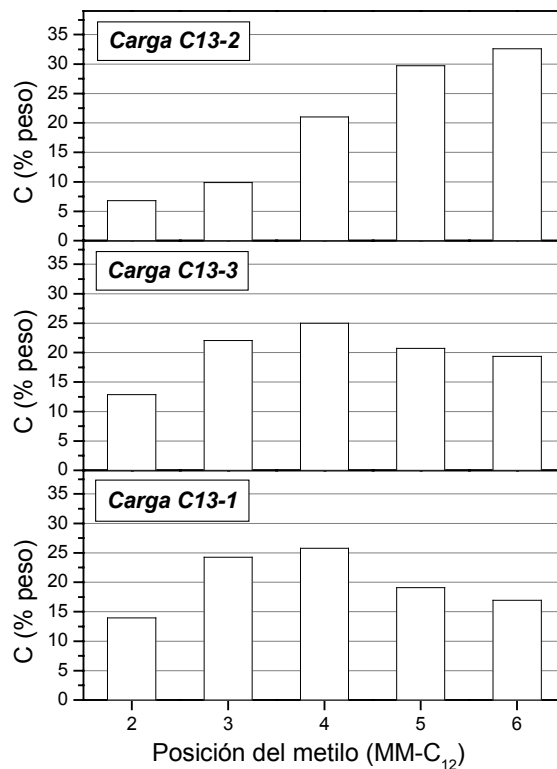
⁽¹⁾ 96.7 % en los experimentos en que no se utilizó mesitileno, sino el grupo de etilparafinas de la propia mezcla C13-2 como trazador

⁽²⁾ Obtenida por isomerización de n-C₁₃

⁽³⁾ Obtenida por mezcla de C13-1 y C13-2

Tabla 4-2.- Composición de las mezclas de isómeros C13

Parafina	Mezcla C13-1	Mezcla C13-2	Mezcla C13-3
n-C ₁₃	4.60	3.10	4.37
total MM-C ₁₂	73.8	55.54	71.09
total DM-C ₁₁	10.7	19.3	12.0
total Et-C ₁₁	7.8	11.7	8.40
total TM-C ₁₀	1.1	4.12	1.56
total polimetil	-	4.7	0.72
TOTAL IDENTIFICADO	98.0	98.5	98.1



**Figura 4-1.- Mezclas de isómeros C13 utilizadas.
Proporción relativa de MM-C₁₂.**

Los hidrocarburos escogidos para servir como disolvente o trazador externo en dichas mezclas, fueron:

- Mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno): Utilizado como disolvente para el ensayo en tanque agitado (mezclas A, B, C y D) y como trazador para el ensayo en lecho fijo.
- Isooctano (2,2,4-trimetilpentano): En el ensayo en tanque agitado (mezclas A, B y C) se introdujo como adsorbible para poder comprobar experimentalmente el grado de rechazo o adsorción de parafinas geminales en el tamiz.

Puesto que la polaridad tanto del isooctano como del mesitileno es prácticamente nula, no es probable que sean adsorbidos significativamente en la fracción mesoporosa de las partículas aglomeradas (Giles y col., 1960).

4.1.2 ADSORBENTES

Dependiendo de su composición química, se han utilizado adsorbentes de tres tipos:

- Materiales ácidos, (en polvo y aglomerados): Zeolitas en las que las cargas negativas, debidas a la presencia de Al en la estructura, están compensadas por el catión H⁺, originando un sitio ácido fuerte (tipo Brönsted) por cada uno de ellos.
- Materiales intercambiados (en polvo y aglomerados) con distintos cationes para reducir la acidez. Se logró un grado de intercambio similar en todas las muestras, aunque claramente inferior al 100%. Estas muestras fueron preparadas por el Centro de Investigación de Cepsa.
- Materiales neutros: Materiales con un contenido nulo o muy reducido de aluminio: Silicalitas Sil1 Sil2 y Sil3 (en polvo) y Sil2-2 (compactada).

Respecto a la relación Si/Al, se presenta el valor nominal (el aportado por el proveedor) junto con el valor real (determinado por FRX). La proporción de aglomerante (materiales aglomerados, % peso) y el Grado de Intercambio (GI, %) se estimaron a partir del balance de materia aplicado sobre los datos de composición elemental (FRX), Apéndice VII.

a) **Adsorbentes ácidos**

En la Tabla 4-3 se resumen los adsorbentes ácidos utilizados. Se incluye la denominación de las muestras utilizadas en esta investigación.

Tabla 4-3.- Adsorbentes ácidos

Muestra	Denominación del proveedor	Si/Al (mol/mol)		Estado	Aglomerante % peso	Proveedor
		Nominal	Real			
Estructura MFI						
Z01	ZSM-5 25 TZP-322	12.5	13.0	Puro	-	Tricat
Z01-2	ZSM-5 25 TZP-302	12.5	12.3	Puro	-	Tricat
Z02	HZSM-5 25 SN 365	12.5	16.0	Puro	-	Süd-Chemie
Z03	ZSM5 30	15	17.1	Puro	-	PQ Zeolites
Z04	HMFI 48	24	3.69	Agl.	13	Süd-Chemie
Z05	HMFI 50	25	3.24	Agl.	15	Süd-Chemie
Z06	HMFI 55	27.5	29.7	Puro	-	Süd-Chemie
Z07	HMFI 90	45	2.33	Agl.	21	Süd-Chemie
Z07-2	HMFI 90	45	2.34	Agl.	21	Süd-Chemie
Z08	HZSM-5 90 SN 466	45	2.27	Agl.	22	Süd-Chemie
Z09	HZSM-5 90 SN 365	45	53.6	Puro	-	Süd-Chemie
Z10	HMFI 240	120	2.32	Agl.	22	Süd-Chemie
Z11	HMFI 400	200	1.98	Agl.	25	Süd-Chemie
Z11-2	HMFI 400	200	1.97	Agl.	25	Süd-Chemie
Z11-3	HMFI 400	200	1.85	Agl.	26	Süd-Chemie
Estructura BEA						
B1	H-BEA 25 POW	12.5	12.5	Puro	-	Süd-Chemie
B2	H-BEA 250 POW	125	106	Puro	-	Süd-Chemie
B3	H-BEA 25 EXT	12.5	2.54	Agl.	17	Süd-Chemie
B4	H-BEA 250 EXT	125	117	Puro	(1)	Süd-Chemie

⁽¹⁾ Pellets producidos por compactación de la zeolita pura, sin aglomerante.

b) Adsorbentes intercambiados

Todos los adsorbentes intercambiados fueron preparados a partir de zeolitas H-ZSM-5 de diferentes relaciones Si/Al. Se recibieron dos tipos diferentes de muestras: Adsorbentes en polvo (Tabla 4-4), y aglomerados en forma de pellets (Tabla 4-5). Junto a las muestras intercambiadas del primer tipo, se suministraron también muestras de los materiales de partida, sin intercambiar (Z03 y Z06), como referencia.

Tabla 4-4.- Adsorbentes intercambiados puros (en polvo)

Muestra	Denominación del proveedor	Si/Al (mol/mol)		Cation	Concentración del catión		GI %	Proveedor
		Nominal	Real		mol/kg _z	%peso		
Zeolitas de partida								
Z03	H-ZSM-5 30	15	17.1	H ⁺	0.837	0.0845	-	PQ Zeolites
Z06	H-ZSM-5 55	27,5	29.7	H ⁺	0.465	0.0470	-	Süd-Chemie
Zeolitas intercambiadas								
I01	ZSM-5 30 Na ⁺	15	18.6	Na ⁺	0.478	1.10	57.6	PQ Zeolites
I02	ZSM-5 30 K ⁺	15	18.8	K ⁺	0.578	2.26	70.4	PQ Zeolites
I03	ZSM-5 30 Ca ²⁺	15	18.1	Ca ²⁺	0.307	1.23	74.0	PQ Zeolites
I04	ZSM-5 30 Zn ²⁺	15	19.2	Zn ²⁺	0.251	1.64	60.6	PQ Zeolites
I05	ZSM-5 30 Ba ²⁺	15	19.3	Ba ²⁺	0.231	3.17	56.7	PQ Zeolites
I06	ZSM-5 30 Ce ²⁺	15	17.2	Ce ²⁺	0.166	2.33	40.7	PQ Zeolites
I07	ZSM-5 55 Na ⁺	27.5	33.5	Na ⁺	0.261	0.60	56.2	Süd-Chemie
I08	ZSM-5 55 K ⁺	27.5	37.4	K ⁺	0.304	1.19	65.9	Süd-Chemie
I09	ZSM-5 55 Ca ²⁺	27.5	27.4	Ca ²⁺	0.169	0.68	73.1	Süd-Chemie
I10	ZSM-5 55 Zn ²⁺	27.5	37.6	Zn ²⁺	0.122	0.80	52.6	Süd-Chemie
I11	ZSM-5 55 Ba ²⁺	27.5	36.4	Ba ²⁺	0.092	1.27	40.1	Süd-Chemie
I12	ZSM-5 55 Ce ²⁺	27.5	27.6	Ce ²⁺	0.216	3.03	96.0	Süd-Chemie

Tabla 4-5.- Adsorbentes intercambiados aglomerados (pellets)

Muestra	Denominación del proveedor	Si/Al (mol/mol)		Cation	Concentración del catión		GI %	Aglomerante % peso	Proveedor
		Nominal	Real		mmol/kg _z	%peso			
I13	ZSM-5 50 Ca ²⁺	25	3.25	Ca ²⁺	0.157	0.629	72.7	15	Süd-Chemie
I14	ZSM-5 50 Ba ²⁺	25	3.20	Ba ²⁺	0.181	2.48	85.5	15	Süd-Chemie
I15	ZSM-5 50 K ⁺	25	3.14	K ⁺	0.343	1.34	80.5	15	Süd-Chemie
I16	Na-ZSM-5 400	200	2.13	Na ⁺	0.261	0.600	526	23	Süd-Chemie
I16-2	Na-ZSM-5 400	200	2.01	Na ⁺	0.239	0.550	488	25	Süd-Chemie
I17	ZSM-5 400 Ca ²⁺	200	2.19	Ca ²⁺	0.114	0.459	457	23	Süd-Chemie
I17-2	ZSM-5 400 Ca ²⁺	200	2.05	Ca ²⁺	0.049	0.195	197	24	Süd-Chemie
I17-3	ZSM-5 400 Ca ²⁺	200	2.16	Ca ²⁺	0.210	0.843	846	23	Süd-Chemie

c) Adsorbentes neutros

Tal como se apuntó en la introducción, existe la posibilidad de disponer de materiales prácticamente neutros, bien porque resultan así directamente de la síntesis, o bien porque han sido sometidos a un tratamiento posterior a ésta. La relación de este tipo de materiales se presenta en las Tablas 4-6 y 4-7, e incluyen:

- Silicalitas, Ti-Silicalitas y AlPOs, que son materiales neutros directamente de la síntesis. Las muestras de este tipo preparadas específicamente para este trabajo fueron: TSil (TS-1: Uguina y col., 1995), Sil3 (S-1: Uguina y col., 1995, sin adición de Ti), y los aluminofosfatos 11 A01, A02 y A03 (ALPO-11)
- Zeolitas H-ZSM-5 sometidas a una desaluminización intensa, con concentración muy pequeña (residual) de sitios ácidos fuertes (tipo Brönsted) de partida denominadas comercialmente "Silicalitas": Sil1 y Sil2.
- SAPOs, con un reducido grado de acidez debido a la presencia de pequeñas proporciones de Si en la estructura, que fueron sintetizados específicamente para el presente trabajo (Lok y col., 1984).

Todos ellos se recibieron puros, en polvo, excepto la Sil2-2, que se recibió en forma de partículas esféricas de tamaño $d_p = 2-3$ mm. Por otra parte, una fracción de Sil1 se aglomeró con pseudoboehmita al 20 % para dotarle de la resistencia mecánica suficiente como para poder emplearse en lecho fijo; ésta es la muestra denominada Sil1-2.

Tabla 4-6.- Adsorbentes neutros o con acidez residual. Estructura AEL

Muestra	Si/Al mol/mol	P/Al mol/mol	Si/(Al+P+Si) mol/mol
Sa1	0.039	0.76	0.022
Sa2	0.054	0.95	0.027
Sa3	0.051	0.98	0.025
Sa4	0.048	0.94	0.024
Sa5	0.054	0.91	0.027
Sa6	0.052	1.00	0.025
A1	0.0040	1.00	0.002
A2	0.0018	0.94	0.001
A3	0.0028	0.95	0.001

Tabla 4-7.- Adsorbentes neutros o con acidez residual. Estructura MFI

Muestra	Denominación del proveedor	Si/Al (mol/mol)		Estado	Aglomerante (% peso)	Proveedor
		Nominal	Real			
Sil1	Silicalite TZP-9022	≥ 500	295	Puro	-	Tricat
Sil1-2	Silicalite TZP-9022	≥ 500	295	Aglomerado	17	Tricat
Sil2	Silicalite TZP-9024	≥ 500	318	Puro	-	Tricat
Sil2-2	Silicalite TZP-9024	≥ 500	318	Puro	-	Tricat
Sil3	-	-	∞	Puro	-	-
TSil (Ti/Si=0.024)	-	-	∞	Puro	-	-

4.2 PROCEDIMIENTOS

El diseño y realización de experimentos se ha llevado a cabo atendiendo fundamentalmente a las recomendaciones hechas por IUPAC para adsorción líquido/sólido (Everett, 1986). Antes de cada ensayo los tamices se calcinan en la forma indicada en el Apartado 6.1.1 y se trituran y tamizan al tamaño adecuado. Los adsorbentes así preparados se conservan en estufa a 120 °C.

4.2.1 ENSAYO EN TANQUE AGITADO

En primer lugar se pesa la cantidad de tamiz adecuada en cada tubo de ensayo, cerrándolo inmediatamente para evitar la adsorción de humedad ambiente. Mientras el conjunto adquiere la temperatura ambiente, se prepara la mezcla de adsorción, que se añade en cada tubo, en proporción líquido/sólido = 10:1. También se vierte la misma cantidad de líquido en uno de los tubos de ensayo sin adsorbente que actuará como muestra de referencia.

Los tubos ya cerrados se introducen en el baño termostatado, dando comienzo al ensayo. Pasado el tiempo establecido, se extraen los tubos y se centrifugan (2 min, 1000 rpm) para separar el sólido y extraer una muestra del líquido sobrenadante de cada tubo.

Las muestras líquidas se guardan en viales herméticamente cerrados para su análisis por cromatografía de gases.

4.2.2 ENSAYO EN LECHO FIJO

El procedimiento operativo en este ensayo sigue básicamente el esquema establecido en trabajos anteriores (Castillo, 2003; Pérez de las Heras, 2002; Díaz Parra, 1997) y consta de las siguientes etapas:

a) Etapa de desorción térmica

El lecho de adsorbente se somete a una desgasificación previa a fin de eliminar los gases y el agua que puedan encontrarse adsorbidos en el tamiz.

Con este fin, una vez pesada la cantidad adecuada de tamiz y cargada en el lecho de adsorción se hace pasar una corriente de helio, con un caudal de $380 \text{ Ncm}^3 \text{ min}^{-1}$ y se calienta el lecho a 300 °C manteniendo una presión en el mismo de 300 kPa.

Alcanzado el régimen estacionario, se da comienzo a la etapa de desorción térmica, que dura 16 h. Transcurrido dicho tiempo, se desconectan los hornos, se corta el paso de helio y se enfría la instalación hasta 80 °C (temperatura inferior a la de ebullición de la parafina más ligera utilizada, el 2,2,4-trimetilpentano).

b) Etapa de adsorción

Se aísla la zona del lecho cerrando la válvula de entrada (10) y el B.P.R. (19) y se aplica vacío a través de las válvulas (15) y (16) ($P=0.1$ bar, 30 min), a fin de arrastrar todo el helio que queda y facilitar el llenado de la instalación con el diluyente puro (2,2,4-trimetilpentano).

A continuación, se procede al llenado de la instalación a través de la válvula superior (15). Una vez finalizado, se colocan las válvulas de alimentación (9 y 12) en dirección de paso del diluyente puro y se abre completamente el B.P.R., conectando la bomba para hacer pasar el caudal deseado. Después, se presuriza la instalación cerrando el B.P.R. gradualmente hasta alcanzar 21 barg en el interior de la instalación. Finalmente se conectan los hornos.

Alcanzado el estado estacionario para la temperatura del lecho se permite el paso a la mezcla de alimentación mediante el cambio de posición de la válvula (12), dando comienzo el ensayo, y se procede a la toma de muestras en la salida. Si el experimento es de adsorción hasta saturación, esta etapa se prolonga hasta que la composición del líquido efluente del lecho sea igual a la de la mezcla de alimentación. Si el experimento es de adsorción hasta tiempo de rotura/lavado/desorción, esta etapa se interrumpe al alcanzarse el tiempo de rotura del grupo de las monometilparafinas y se procede a la etapa de lavado.

c) Etapa de lavado

Se coloca de nuevo la válvula de alimentación (12) en dirección de paso del disolvente puro y se comienza a alimentar éste, manteniendo el caudal adecuado durante el tiempo previsto para la etapa de lavado. Finalizada esta etapa, se interrumpe el paso de disolvente, para dar comienzo a la etapa de desorción.

d) Etapa de desorción por desplazamiento.

La etapa de desorción comienza con la apertura de la válvula de alimentación (9) para permitir el paso de la mezcla de desorción ($n\text{-C}_5/2,2,4\text{-trimetilpentano}$ en proporción 60/40 g/g). A partir de ese instante se realiza la toma de muestras a intervalos regulares de tiempo, hasta que se dejan de detectar adsorbatos en el efluente, momento en que se da por finalizada esta etapa.

e) Desconexión y análisis de las muestras recogidas.

Una vez finalizado el experimento, se desconectan la bomba y los hornos y se despresuriza la instalación mediante la apertura completa del B.P.R. Una vez alcanzada la presión atmosférica, se da paso a un flujo de helio a 300 °C durante 3 h para el secado de la instalación y posterior extracción del lecho.

El análisis de las muestras recogidas (en las condiciones que se exponen en el Apéndice I) se realiza por duplicado, realizando un tratamiento de los datos experimentales para representar las curvas de rotura correspondientes y calcular los parámetros característicos del ensayo.

4.2.3 REDUCCIÓN DE TAMAÑO

La reducción de tamaño de los adsorbentes aglomerados se realizó en mortero cerámico o de vidrio, procediéndose a continuación a un tamizado con tamices de luces comprendidos entre 0.294 y 1.19 mm en una mesa tamizadora durante 2 min. El rechazo en el tamiz de luz 1.19 mm se vuelve a verter al mortero, repitiéndose la molienda hasta que la cantidad rechazada en este tamiz sea prácticamente nula.

4.2.4 MICROSCOPIA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía de barrido (SEM) se ha utilizado para la evaluación del tamaño medio y la distribución de tamaños de los cristales constitutivos de los adsorbentes estudiados. Los análisis se realizaron en el servicio de microscopía electrónica de la UCM, en un aparato JEOL modelo JSM-6400.

4.2.5 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

La técnica de fluorescencia de rayos X se ha utilizado para determinar la composición química de las muestras empleadas, sobre todo la relación molar Si/Al. Los análisis se realizaron en C.A.I. de Difracción de Rayos X de la UCM, en un espectrómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva Bruker, modelo S4 Explorer. La concentración de azufre fue medida empleando la línea espectral S-Ka sobre una celda de 40 mm de diámetro de poliestireno de alta densidad, con una película de Mylar de 6 μm de espesor.

4.2.6 TERMOGRAVIMETRÍA (TG)

Para obtener las curvas de pérdida de peso (curva TG) con la temperatura, se realizaron análisis termogravimétricos en una microbalanza ExStar 6000 con un módulo TG/DTA 6200 de Seiko Instruments, utilizando un sistema con programación en atmósfera inerte (helio). Este módulo está constituido por una microbalanza y un horno con control de velocidad de calefacción en el intervalo 0.01-200 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ y temperatura máxima de 1100 $^{\circ}\text{C}$. Las medidas se efectuaron en las siguientes condiciones de análisis:

$$Q_v = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Rampa de temperatura de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta T_F

$$T_F = 560\text{-}800 \text{ }^{\circ}\text{C}, 2 \text{ h}$$

4.2.7 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los análisis se realizaron en el C.A.I. de Difracción de Rayos X de la UCM, en un difractor Philips X'Pert MPD. Las medidas se llevaron a cabo utilizando la radiación Ka del Cu con una intensidad de 30 mA y un potencial de 40 kV, que se hizo pasar por un monocromador curvado también de Cu. El aparato está provisto con rendijas Soller y contador miniproportional. Las rejillas empleadas fueron de 1°. El tamaño de paso seleccionado fue de 0,1°, con un tiempo de conteo por paso de 1 s. El intervalo de ángulo barrido (2θ) fue de 5-50°.

4.2.8 ADSORCIÓN DE N₂ A 77 K (BET)

Las isothermas de adsorción de N₂ mediante el método BET fueron realizadas en un equipo Micromeritics ASAP-2010. El ensayo se realizó sobre muestras calcinadas, dosificándose sobre ellas las cantidades adecuadas de N₂ hasta completar el intervalo de presiones relativas (10^{-6} – 0.99). Se registraron en todos los casos las ramas de adsorción y desorción de la isoterma.

4.2.9 POROSIMETRÍA DE Hg

El ensayo se realizó en un porosímetro Thermo Finnigan modelo PASCAL constituido por dos etapas en serie:

- a) Etapa de baja presión (PASCAL 140, $P_{\max} = 4 \times 10^2$ kPa) para la determinación de la densidad de partícula (por diferencia de llenado con respecto al mismo portamuestras vacío) y distribución de tamaños a nivel de ultramacroporos ($d_{\text{poro}} = 3800 - 600000$ nm)
- b) Etapa de alta presión (PASCAL 440, $P_{\max} = 4 \times 10^5$ kPa) para la determinación de distribución de tamaño de poro intraparticular ($d_{\text{poro}} = 6.4 - 15000$ nm)

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan en forma de tablas los resultados experimentales obtenidos en algunos de los ensayos de caracterización realizados (Fluorescencia de Rayos X), Tablas 5-1 a 5-6, y los correspondientes a los experimentos de adsorción en tanque agitado (Tablas 5-7 a 5-33) y en lecho fijo (Tablas 5-34 a 5-140). Los resultados de otras técnicas de caracterización (DRX, SEM, BET, Termogravimetría, etc.) se presentan directamente en forma de gráficas o figuras en el Capítulo 6, Discusión de resultados. La caracterización de los tamices se ha realizado atendiendo a los parámetros más relevantes señalados por Jentys y Lercher (2001). Los ensayos de caracterización realizados fueron los mínimos imprescindibles para la identificación de los materiales recibidos y la correcta interpretación de resultados experimentales de adsorción/desorción.

5.1 COMPOSICIÓN DE LOS ADSORBENTES POR FRX

Los resultados se expresan como %peso de cada elemento (análisis elemental), Tablas 5-1 a 5-6. El ensayo se repitió sobre la muestra B4 (ensayos 1/2 y 2/2).

**Tabla 5-1.- Ensayo FRX. Composición elemental (% peso).
Adsorbentes ácidos (estructura MFI).**

Elemento	Z01	Z01-2	Z02	Z03	Z04	Z05	Z06	Z07
O	52,9	52,8	52,9	52,9	52,0	51,9	53,1	50,4
Al	3,23	3,40	2,65	2,49	9,78	10,9	1,23	24,0
Si	43,6	43,4	44,0	44,3	37,6	36,7	45,3	25,2
P	0,16	0,13	0,16	0,15	0,16	0,17	0,17	0,16
Na	-	0,075	0,096	-	-	-	-	-
Ca	0,085	0,099	0,089	0,056	0,099	0,087	0,096	0,051
Ti	0,000	0,030	0,020	0,032	0,038	0,041	0,015	0,046
Fe	0,022	0,047	0,062	0,086	0,073	0,074	0,047	0,007
Cu	0,012	0,011	0,010	0,009	0,008	0,006	0,077	-
Zn	-	-	0,013	-	0,009	0,011	0,012	0,051

Elemento	Z07-2	Z08	Z09	Z10	Z11	Z11-2	Z11-3
O	51,6	51,5	53,1	51,6	51,3	51,3	51,2
Al	14,0	14,3	0,82	14,1	15,8	15,8	16,5
Si	34,1	33,8	45,7	34,0	32,5	32,4	31,8
P	0,14	0,15	0,13	0,14	0,15	0,14	0,14
Na	-	-	0,069	-	-	-	-
Ca	0,110	0,120	0,095	0,090	0,077	0,100	0,080
Ti	0,055	0,060	0,019	0,018	-	-	0,014
Fe	0,047	0,053	0,057	0,042	0,035	0,039	0,036
Cu	0,007	0,011	0,011	0,007	0,007	0,007	0,006
Zn	0,012	0,013	0,014	0,010	0,009	0,009	0,008

**Tabla 5-2.- Ensayo FRX. Composición elemental (% peso).
Adsorbentes ácidos (estructura BEA).**

Elemento	B1	B2	B3	B4 (1/2)	B4 (2/2)
O	53,1	52,8	51,5	53,1	53,1
Al	0,42	3,36	13,1	0,38	0,38
Si	46,0	43,5	34,7	46,1	46,1
P	0,16	0,14	0,19	0,18	0,17
Na	0,052	-	-	-	-
Ca	0,060	0,063	-	0,053	0,060
Ti	-	-	0,060	0,025	0,027
Fe	0,018	0,043	0,14	0,045	0,043
Cu	0,007	0,007	0,006	0,006	0,007
Zn	-	-	0,002	0,002	0,002

**Tabla 5-3.- Ensayo FRX. Composición elemental (% peso).
Adsorbentes intercambiados (puros).**

Elemento	I01	I02	I03	I04	I05	I06	I07	I08	I09	I10	I11	I12
O	52,6	52,0	52,5	52,3	51,4	51,9	52,8	52,6	52,8	52,7	52,5	51,7
Al	2,26	2,21	2,32	2,18	2,14	2,40	1,29	1,15	1,57	1,15	1,18	1,51
Si	43,8	43,2	43,7	43,6	42,9	43,0	45,0	44,8	44,7	45,0	44,7	43,3
P	0,15	0,15	0,14	0,15	0,15	0,14	0,15	0,17	0,15	0,17	0,18	0,15
Na	1,10	0,048	-	-	0,062	-	0,60	-	0,068	-	-	-
Ca	0,054	0,060	1,23	0,052	0,052	0,075	0,095	0,087	0,677	0,092	0,092	0,13
Ti	0,035	0,031	0,032	0,029	0,027	0,030	0,014	-	0,019	-	-	0,016
Fe	0,065	0,049	0,067	0,056	0,061	0,077	0,039	0,040	0,041	0,043	0,045	0,044
Cu	0,008	0,010	0,010	0,009	0,011	0,011	0,009	0,009	0,009	0,010	0,010	0,012
Zn	-	-	-	1,64	-	0,014	0,008	0,009	0,008	0,80	0,008	0,008
K	-	2,26	-	-	-	-	-	1,19	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	3,17	-	-	-	-	-	1,27	-
Ce	-	-	-	-	-	2,33	-	-	-	-	-	3,03

Tabla 5-4.- Ensayo FRX. Composición elemental (% peso). Adsorbentes intercambiados (aglomerados).

Elemento	I13	I14	I15	I16	I16-2	I17	I17-2	I17-3
O	51,7	50,7	51,3	51,3	51,2	51,3	51,4	51,2
Al	10,8	10,7	11,0	14,9	15,5	14,6	15,4	14,7
Si	36,5	35,6	35,9	33,0	32,5	33,3	32,8	33,0
P	0,13	0,13	0,15	0,12	0,13	0,12	0,13	0,13
Na	0,070	0,14	-	0,60	0,55	-	-	0,11
Ca	0,63	0,073	0,067	0,076	0,082	0,46	0,20	0,84
Ti	0,041	0,037	0,045	0,016	0,016	0,016	0,017	0,051
Fe	0,076	0,072	0,070	0,034	0,039	0,033	0,040	0,037
Cu	0,010	0,012	0,011	0,006	0,009	0,006	0,006	0,010
Zn	0,011	0,010	0,010	-	-	0,009	0,009	0,011
K	-	-	1,34	-	-	-	-	-
Ba	-	2,48	-	-	-	-	-	-

Tabla 5-5.- Ensayo FRX. Composición elemental (% peso). Adsorbentes neutros (Silicalitas y Ti-Silicalita).

Elemento	Sil1	Sil2	Sil2-2	Sil3	T-Sil
O	52,9	53,7	53,7	52,5	52,3
Al	0,50	0,40	0,40	-	-
Si	46,0	46,0	46,4	45,0	44,0
P	0,70	0,40	0,30	0,14	0,40
Na	-	0,20	-	-	-
Ca	0,71	0,58	0,55	0,65	0,55
Ti	-	-	-	-	1,50
Fe	0,18	0,18	0,17	0,18	0,15
Cu	0,13	0,10	0,10	0,10	0,08
Zn	-	-	-	-	0,19
K	-	-	-	-	0,86

Tabla 5-6.- Ensayo FRX. Composición elemental (% peso). Adsorbentes neutros (SAPO-11 y AIPO-11).

Elemento	Sa1	Sa2	Sa3	Sa4	Sa5	Sa6	A1	A2	A3
O	51,3	51,3	51,7	51,7	51,5	51,8	52,4	51,6	51,8
Al	25,2	22,3	21,8	22,4	22,7	21,5	22,1	22,3	22,2
Si	1,60	1,37	1,83	1,75	1,98	1,83	0,091	0,065	0,102
P	21,9	24,8	24,5	24,1	23,7	24,7	25,3	24,0	24,27
Ca	0,071	0,63	0,11	0,066	0,086	0,071	0,078	1,97	1,55
Ti	-	-	-	-	-	-	0,051	-	-
Fe	0,018	0,16	0,016	0,016	0,018	0,002	0,024	0,041	0,041
Cu	0,007	0,076	0,008	-	0,009	-	0,010	0,009	0,010

5.2 ENSAYO EN TANQUE AGITADO. MATERIALES BEA, AEL, MFI

En la Tabla 5-7 se resumen los experimentos realizados en tanque agitado, especificándose el tipo de ensayo, la referencia de la tabla en la que se recogen los resultados, el adsorbente o adsorbentes empleados, su estado (en polvo o aglomerado), la mezcla de adsorbibles y el tiempo de contacto.

Tabla 5-7.- Ensayo en tanque agitado. Relación de experimentos realizados.

Tipo de ensayo ⁽¹⁾	Referencia exp.	Tabla n ^o	Adsorbente	Estado físico ⁽²⁾	Mezcla ⁽³⁾	t _c h	Notas
CIN	TA-01	5-8	Z06	POW	A	2 - 48	-
CIN	TA-02	5-9	B2	POW	A	2 - 48	-
CIN	TA-03	5-10	B1	POW	A	2 - 48	-
CIN	TA-04	5-11	B4	EXT	A	2 - 48	-
CIN	TA-05	5-12	Z06	POW	B	1 - 72	-
CIN	TA-06	5-13	B2	POW	B	1 - 72	-
CIN	TA-07	5-14	B1	POW	B	1 - 72	-
EQU	TA-14	5-15	A1	POW	B	61	-
EQU	TA-08	5-15	A2	POW	B	61	-
EQU	TA-09	5-15	A3	POW	B	61	-
EQU	TA-15	5-15	Sa1	POW	B	61	-
EQU	TA-16	5-15	Sa2	POW	B	61	-
EQU	TA-10	5-15	Sa3	POW	B	61	-
EQU	TA-11	5-15	Sa4	POW	B	61	-
EQU	TA-12	5-15	Sa5	POW	B	61	-
EQU	TA-13	5-15	Sa6	POW	B	61	-
EQU	TA-17	5-16	Sa2, Z06, Sil3	POW	*	61	Evaluación de la capacidad de adsorción de n-C ₁₄
CIN	TA-18	5-17	Sa2	POW	C	0.5 - 61	-
CIN	TA-19	5-18	Z06	POW	C	0.5 - 61	-
CIN	TA-20	5-19	Sil3	POW	C	0.5 - 61	-
EQU	TA-21	5-20	Z03, Z06, Sil1, Sil3, A1, I01 a I12	POW	C	61	-
EQU	TA-22	5-21	Z03, Z06, Sil1, Sil3, A1, I01 a I12	POW	B	119	-
EQU	TA-23	5-22	Z03, Z06, Sil1, Sil3, A1, I01 a I12	POW	C	119	-
EQU	TA-24	5-23	Z04	EXT	C	119	-
EQU	TA-25	5-24	Z04, Z05, Z07, Z10, Z11	POW, a.p., a.r.	C	119	-
EQU	TA-26	5-25	Sil1, Sil1-2	POW, a.p.	C	119	Evaluación del efecto del método de aglomeración
EQU	TA-27	5-26	Sil3	POW	B,C	119	Reproducibilidad del ensayo
EQU	TA-28	5-27	I17, Z11	a.p.	C	119	-
EQU	TA-29	5-28	S1, Z04	POW, a.r.	D	119	-
EQU	TA-30	5-29	TSil	POW	D	119	-
EQU	TA-31	5-30	I17, Z11	a.p.	D	119	-
EQU	TA-32	5-31	Z01, Z02, Z08, Z09	POW, a.p.	D	119	-
EQU	TA-33	5-32	I13, I14, I15, Sil2	POW, a.p.	D	119	-
EQU	TA-34	5-33	I16	POW, a.p.	D	119	-

⁽¹⁾ CIN: Ensayo previo, distintos tiempos de contacto; EQU: Ensayo de equilibrio, t_c = 119 h

⁽²⁾ POW: Polvo en origen; EXT: Partículas; a.p.: Partículas pulverizadas; a.r.: Partículas reducidas (d_p = +0.71 -0.83 mm)

⁽³⁾ Definidas en Tabla 4.1, excepto * exp. TA-17, donde se usó una mezcla n-C₁₄/1,3,5-trimetilbenceno = 2-6 % peso.

En las Tablas 5-8 a 5-33 se resumen los resultados de los distintos experimentos realizados, indicándose la masa de adsorbente (M_z) y la de la mezcla de adsorbibles (m_L), así como la concentración de cada adsorbible en la fase líquida a lo largo del experimento.

Asimismo se incluye la capacidad de adsorción del adsorbente utilizado, q_{ads}, para cada adsorbible y para el total de ellos, definida como:

- Capacidad adsorbida (q_{ads} , g/100 g_z): gramos de adsorbato adsorbidos en 100 g de tamiz, calculada mediante el siguiente balance de materia:

$$q_{ads} = m_L \times \frac{C_0 - C_F}{M_z} \quad [5-1]$$

donde:

c_0 : concentración inicial (% peso)

c_f : concentración final (% peso)

m_L : masa inicial de disolución (g)

M_z : masa de adsorbente (g)

Dicha capacidad se expresa en función del tiempo t (h) o de la muestra (ver Capítulo 4)

Tabla 5-8.- Experimento TA-01. Muestra Z06. Mezcla A (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _z	m _L	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
2	0.507	4.999	0.631	0.474	1.548	0.621	0.499	1.21	0.620	0.599	0.2046	0.624	0.000	6.15
4	0.507	4.993	0.631	0.476	1.528	0.621	0.494	1.25	0.620	0.607	0.1292	0.624	0.000	6.15
6	0.500	5.006	0.631	0.538	0.917	0.621	0.472	1.47	0.620	0.609	0.1094	0.624	0.000	6.15
8	0.499	4.997	0.631	0.570	0.601	0.621	0.467	1.52	0.620	0.610	0.0947	0.624	0.000	6.14
13	0.501	5.013	0.631	0.590	0.404	0.621	0.445	1.73	0.620	0.616	0.0419	0.624	0.000	6.15
24	0.500	5.001	0.631	0.606	0.246	0.621	0.448	1.70	0.620	0.619	0.0069	0.624	0.003	6.13
48	0.501	4.999	0.631	0.600	0.306	0.621	0.356	2.62	0.620	0.612	0.0789	0.624	0.001	6.14

Tabla 5-9.- Experimento TA-02. Muestra B2. Mezcla A (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _z	m _L	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
2	0.507	4.999	0.625	0.578	0.467	0.628	0.546	0.805	0.626	0.565	0.598	0.623	0.181	4.36
4	0.507	4.993	0.625	0.567	0.574	0.628	0.543	0.841	0.626	0.561	0.642	0.623	0.181	4.36
6	0.500	5.006	0.625	0.581	0.432	0.628	0.551	0.762	0.626	0.568	0.570	0.623	0.184	4.33
8	0.499	4.997	0.625	0.565	0.591	0.628	0.537	0.902	0.626	0.555	0.696	0.623	0.185	4.32
13	0.501	5.013	0.625	0.555	0.689	0.628	0.537	0.902	0.626	0.554	0.714	0.623	0.180	4.37
24	0.500	5.001	0.625	0.563	0.607	0.628	0.531	0.959	0.626	0.552	0.734	0.623	0.174	4.43
48	0.501	4.999	0.625	0.561	0.627	0.628	0.531	0.960	0.626	0.550	0.745	0.623	0.184	4.33

Tabla 5-10.- Experimento TA-03. Muestra B1. Mezcla A (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _z	m _L	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}	c ₀	c _F	q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
2	0.507	4.999	0.625	0.588	0.363	0.628	0.555	0.721	0.626	0.568	0.568	0.623	0.219	3.99
4	0.507	4.993	0.625	0.593	0.315	0.628	0.551	0.760	0.626	0.567	0.577	0.623	0.210	4.07
6	0.500	5.006	0.625	0.595	0.294	0.628	0.555	0.720	0.626	0.570	0.552	0.623	0.207	4.10
8	0.499	4.997	0.625	0.592	0.329	0.628	0.552	0.750	0.626	0.566	0.597	0.623	0.212	4.05
13	0.501	5.013	0.625	0.559	0.647	0.628	0.538	0.892	0.626	0.553	0.723	0.623	0.204	4.13
24	0.500	5.001	0.625	0.594	0.303	0.628	0.551	0.758	0.626	0.566	0.592	0.623	0.211	4.07
48	0.501	4.999	0.625	0.578	0.465	0.628	0.531	0.953	0.626	0.558	0.670	0.623	0.186	4.31

Tabla 5-11.- Experimento TA-04. Muestra B3. Mezcla A (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _Z	m _L	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z
2	0.507	4.999	0.625	0.579	0.458	0.628	0.569	0.586	0.626	0.577	0.484	0.623	0.298	3.21
4	0.507	4.993	0.625	0.560	0.636	0.628	0.568	0.588	0.626	0.574	0.517	0.623	0.312	3.06
6	0.500	5.006	0.625	0.598	0.265	0.628	0.582	0.457	0.626	0.590	0.353	0.623	0.293	3.25
8	0.499	4.997	0.625	0.585	0.396	0.628	0.583	0.445	0.626	0.588	0.379	0.623	0.291	3.27
13	0.501	5.013	0.625	0.596	0.290	0.628	0.584	0.434	0.626	0.591	0.344	0.623	0.294	3.25
24	0.500	5.001	0.625	0.590	0.350	0.628	0.569	0.580	0.626	0.579	0.465	0.623	0.281	3.37
48	0.501	4.999	0.625	0.609	0.160	0.628	0.581	0.463	0.626	0.591	0.344	0.623	0.294	3.25

Tabla 5-12.- Experimento TA-05. Muestra Z06. Mezcla B (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _Z	m _L	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z
1	0.400	3.994	0.632	0.411	3.67	0.779	0.659	1.22	0.733	0.791	0.000	0.125	0.002	1.24
2	0.400	4.005	0.618	0.447	3.31	0.771	0.664	1.18	0.724	0.799	0.000	0.126	0.001	1.26
4	0.400	4.005	0.769	0.491	2.87	0.780	0.640	1.42	0.755	0.790	0.000	0.125	0.002	1.25
6	0.400	4.009	0.778	0.479	2.99	0.782	0.650	1.32	0.756	0.797	0.000	0.127	0.000	1.27
7.5	0.399	4.000	0.692	0.481	2.98	0.772	0.673	1.09	0.733	0.812	0.000	0.126	0.001	1.26
24	0.400	3.995	0.703	0.475	3.02	0.789	0.554	2.27	0.747	0.767	0.000	0.127	0.000	1.27
68	0.403	4.000	0.740	0.490	2.85	0.789	0.475	3.05	0.755	0.780	0.000	0.127	0.000	1.26
72	0.402	4.005	0.777	0.584	1.93	0.789	0.432	3.49	0.762	0.776	0.000	0.127	0.000	1.26

Tabla 5-13.- Experimento TA-06. Muestra B2. Mezcla B (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _Z	m _L	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z
1	0.399	4.000	0.632	0.682	0.96	0.779	0.585	1.97	0.733	0.639	1.18	0.125	0.007	1.20
3.3	0.401	4.002	0.769	0.683	0.95	0.789	0.601	1.80	0.758	0.651	1.05	0.128	0.005	1.21
4	0.400	4.007	0.769	0.675	1.03	0.780	0.606	1.76	0.755	0.649	1.07	0.125	0.008	1.19
6	0.401	4.001	0.778	0.669	1.09	0.782	0.602	1.79	0.756	0.647	1.08	0.127	0.006	1.20
16	0.400	3.997	0.692	0.666	1.11	0.772	0.590	1.91	0.733	0.639	1.17	0.126	0.007	1.20
24	0.402	3.999	0.743	0.666	1.11	0.774	0.597	1.84	0.745	0.640	1.16	0.125	0.008	1.18
68	0.404	4.000	0.703	0.676	1.01	0.789	0.584	1.96	0.747	0.640	1.15	0.127	0.005	1.21
72	0.399	3.995	0.777	0.678	1.00	0.789	0.600	1.82	0.762	0.646	1.10	0.127	0.007	1.20

Tabla 5-14.- Experimento TA-07. Muestra B1. Mezcla B (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄		
t _c	M _Z	m _L	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}	C ₀	C _F	Q _{ads}
h	g	g	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z	% p	% p	g/100 g _Z
1	0.401	4.003	0.632	0.686	0.91	0.779	0.594	1.94	0.733	0.676	1.12	0.126	0.012	1.15
3	0.402	3.996	0.769	0.703	0.74	0.789	0.609	1.79	0.758	0.688	1.01	0.125	0.010	1.16
4	0.505	3.999	0.769	0.684	0.74	0.780	0.603	1.47	0.755	0.676	0.89	0.127	0.008	0.94
6	0.406	4.000	0.778	0.693	0.83	0.782	0.609	1.77	0.756	0.682	1.06	0.126	0.009	1.16
16	0.402	3.998	0.692	0.682	0.95	0.772	0.596	1.92	0.733	0.673	1.15	0.125	0.009	1.17
24	0.402	4.000	0.743	0.679	0.97	0.774	0.590	1.97	0.745	0.666	1.22	0.127	0.007	1.19
72	0.402	4.002	0.777	0.675	1.01	0.789	0.586	2.01	0.762	0.663	1.26	0.127	0.008	1.18

Tabla 5-15.- Experimentos TA-08 a TA-16. Muestras con estructura AEL. Mezcla B ($t_c=61$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			$3 M-C_5$			$2,3 DM-C_7$		
Ref.Exp/Muestra	M_z	m_L	C_0	C_F	Q_{ads}	C_0	C_F	Q_{ads}
	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
TA-08/A1	0.402	4.000	0.735	0.625	1.100	0.738	0.672	0.660
TA-09/A2	0.400	4.000	0.789	0.752	0.365	0.788	0.766	0.223
TA-10/A3	0.398	3.990	0.789	0.759	0.298	0.788	0.780	0.079
TA-11/Sa1	0.413	4.040	0.789	0.715	0.735	0.788	0.756	0.317
TA-12/Sa2	0.400	4.010	0.735	0.668	0.680	0.738	0.695	0.430
TA-13/Sa3	0.398	4.010	0.789	0.673	1.157	0.788	0.738	0.499
TA-14/Sa4	0.400	4.000	0.789	0.758	0.314	0.788	0.781	0.070
TA-15/Sa5	0.403	4.010	0.789	0.724	0.648	0.788	0.770	0.178
TA-16/Sa6	0.402	4.000	0.789	0.762	0.268	0.788	0.780	0.075

Muestra			$2,2,4 TM-C_5$			$n-C_{14}$		
Ref.Exp/Muestra	M_z	m_L	C_0	C_F	Q_{ads}	C_0	C_F	Q_{ads}
	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
TA-08/A1	0.402	4.000	0.750	0.730	0.200	0.121	0.000	1.200
TA-09/A2	0.400	4.000	0.788	0.741	0.472	0.131	0.051	0.798
TA-10/A3	0.398	3.990	0.788	0.750	0.381	0.131	0.036	0.953
TA-11/Sa1	0.413	4.040	0.788	0.764	0.235	0.131	0.000	1.308
TA-12/Sa2	0.400	4.010	0.750	0.740	0.110	0.121	0.000	1.210
TA-13/Sa3	0.398	4.010	0.788	0.755	0.327	0.131	0.000	1.307
TA-14/Sa4	0.400	4.000	0.788	0.750	0.382	0.131	0.017	1.136
TA-15/Sa5	0.403	4.010	0.788	0.760	0.285	0.131	0.000	1.308
TA-16/Sa6	0.402	4.000	0.788	0.762	0.258	0.131	0.006	1.251

Tabla 5-16.- Experimento TA-17. Capacidad de adsorción de $n-C_{14}$ sobre muestras MFI y AEL ($t_c=61$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			$n-C_{14}$		
Nombre	M_z	m_L	C_0	C_F	Q_{ads}
	g	g	% p	% p	g/100 g _z
Sa2	0.293	2.79	1.985	1.526	4.4
	0.304	2.89	3.905	3.352	5.3
	0.295	2.92	5.962	5.572	3.9
Z06	0.297	2.99	1.985	0.946	10.5
	0.301	2.88	3.905	2.765	10.9
	0.298	3.11	5.962	4.988	10.2
Sil3	0.298	3.26	1.985	0.744	13.6
	0.301	3.00	3.905	2.537	13.6
	0.308	2.97	5.962	4.423	14.9

Tabla 5-17.- Experimento TA-18. Capacidad de adsorción de la muestra Sa2. Mezcla C ($T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

t_c h	Muestra		$3 M-C_5$			$2,3 DM-C_7$			$2,2,4 TM-C_5$		
	M_z	m_L	C_0	C_F	Q_{ads}	C_0	C_F	Q_{ads}	C_0	C_F	Q_{ads}
	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
0.5	0.305	3.46	0.764	0.668	1.09	0.779	0.732	0.53	0.764	0.766	0.000
1.3	0.303	3.46	0.776	0.681	1.08	0.794	0.743	0.57	0.776	0.772	0.048
2.0	0.299	3.46	0.757	0.678	0.90	0.772	0.739	0.38	0.756	0.768	0.000
3.8	0.301	3.46	0.772	0.686	0.99	0.791	0.749	0.48	0.773	0.776	0.000
6.1	0.300	3.46	0.773	0.680	1.07	0.793	0.746	0.54	0.771	0.771	0.005
7.8	0.298	3.46	0.761	0.671	1.05	0.783	0.743	0.46	0.761	0.765	0.000
11	0.299	2.59	0.749	0.664	0.99	0.779	0.747	0.37	0.758	0.765	0.000
61	0.300	3.46	0.777	0.662	1.32	0.794	0.744	0.57	0.773	0.764	0.103

Tabla 5-18.- Experimento TA-19. Capacidad de adsorción de la muestra Z06. Mezcla C (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅		
t _c h	M _Z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z
0.5	0.298	3.46	0.764	0.365	4.63	0.779	0.696	0.96	0.764	0.772	0.000
1.3	0.299	4.32	0.776	0.410	4.23	0.794	0.678	1.33	0.776	0.765	0.126
2.0	0.300	4.32	0.757	0.448	3.56	0.772	0.656	1.34	0.756	0.773	0.000
3.8	0.301	4.32	0.772	0.471	3.45	0.791	0.653	1.59	0.773	0.781	0.000
6.1	0.302	3.46	0.773	0.413	4.12	0.793	0.670	1.40	0.771	0.778	0.000
7.8	0.300	3.46	0.761	0.430	3.82	0.783	0.653	1.50	0.761	0.774	0.000
11	0.299	2.59	0.749	0.479	3.13	0.779	0.615	1.90	0.758	0.762	0.000
61	0.300	3.46	0.777	0.483	3.39	0.794	0.554	2.76	0.773	0.777	0.000

Tabla 5-19.- Experimento TA-20. Capacidad de adsorción de la muestra Sil3. Mezcla C (T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅		
t _c h	M _Z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z
0.5	0.300	3.46	0.764	0.270	5.69	0.779	0.770	0.110	0.764	0.776	0.00
1.3	0.300	3.46	0.776	0.250	6.05	0.794	0.774	0.222	0.776	0.783	0.00
2.0	0.301	3.46	0.757	0.241	5.92	0.772	0.760	0.142	0.756	0.771	0.00
3.8	0.306	3.46	0.772	0.237	6.04	0.791	0.769	0.250	0.773	0.780	0.00
6.1	0.303	3.46	0.773	0.245	6.02	0.793	0.772	0.241	0.771	0.784	0.00
7.8	0.302	3.46	0.761	0.247	5.88	0.783	0.769	0.156	0.761	0.779	0.00
11	0.304	2.59	0.749	0.261	5.55	0.779	0.754	0.281	0.758	0.771	0.00
61	0.301	3.46	0.777	0.260	5.93	0.794	0.751	0.488	0.773	0.781	0.00

Tabla 5-20.- Experimento TA-21. Capacidad de adsorción de muestras MFI y AEL. Mezcla C (t_c=61 h, T=25 °C, P=P_{atm})

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅		
Nombre	M _Z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z
A1	0.405	4.008	0.801	0.620	1.79	0.761	0.685	0.75	0.796	0.780	0.00
A2	0.405	4.070	0.815	0.658	1.57	0.802	0.737	0.65	0.820	0.814	0.06
I01	0.405	3.999	0.801	0.822	0.00	0.761	0.514	2.44	0.796	0.783	0.13
I02	0.401	4.006	0.801	0.501	3.00	0.761	0.520	2.40	0.796	0.789	0.00
I03	0.403	3.999	0.801	0.503	2.96	0.761	0.560	1.99	0.796	0.784	0.00
I04	0.405	4.005	0.801	0.463	3.34	0.761	0.598	1.61	0.796	0.773	0.23
I05	0.406	4.007	0.801	0.516	2.82	0.761	0.543	2.15	0.796	0.785	0.00
I06	0.402	4.005	0.801	0.465	3.35	0.761	0.527	2.33	0.796	0.789	0.07
I07	0.401	4.009	0.801	0.547	2.54	0.761	0.595	1.66	0.796	0.789	0.07
I08	0.399	4.010	0.801	0.493	3.10	0.761	0.656	1.06	0.796	0.786	0.10
I09	0.399	4.006	0.801	0.433	3.70	0.761	0.604	1.57	0.796	0.788	0.08
I10	0.368	3.687	0.794	0.558	2.36	0.776	0.700	0.76	0.850	0.800	0.50
I11	0.400	4.005	0.801	0.513	2.89	0.761	0.662	0.99	0.796	0.787	0.09
I12	0.400	4.011	0.801	0.397	4.06	0.761	0.577	1.84	0.796	0.782	0.14
Sil1	0.406	4.052	0.801	0.170	6.30	0.761	0.767	0.00	0.796	0.785	0.11
Sil3	0.404	4.020	0.801	0.249	5.50	0.761	0.741	0.20	0.796	0.787	0.09
Z01	0.292	4.004	0.801	0.587	2.94	0.761	0.569	2.63	0.796	0.784	0.17
Z01-2	0.395	4.012	0.801	0.352	4.56	0.761	0.697	0.65	0.796	0.785	0.11
Z03	0.408	4.001	0.801	0.480	3.15	0.761	0.493	2.63	0.796	0.783	0.00
Z06	-	-	-	-	3.39	-	-	2.56	-	-	0.00

Tabla 5-21.- Experimento TA-22. Muestras MFI y AEL. Mezcla B ($t_c=119$, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra		3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄			
Nombre	M _Z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z
A1	0,402	4,030	0,727	0,627	1,00	0,731	0,684	0,47	0,729	0,746	0,00	0,123	0,000	1,23
I01	0,405	4,030	0,727	0,655	0,71	0,731	0,343	3,86	0,729	0,748	0,00	0,123	0,000	1,22
I02	0,401	4,000	0,727	0,652	0,75	0,731	0,365	3,65	0,729	0,757	0,00	0,123	0,000	1,23
I03	0,400	4,010	0,727	0,568	1,59	0,731	0,511	2,21	0,729	0,749	0,00	0,123	0,000	1,24
I04	0,399	4,000	0,727	0,580	1,47	0,731	0,452	2,80	0,729	0,760	0,00	0,123	0,000	1,23
I05	0,398	4,010	0,727	0,607	1,21	0,731	0,499	2,34	0,729	0,760	0,00	0,123	0,009	1,15
I06	0,400	4,010	0,727	0,561	1,66	0,731	0,506	2,26	0,729	0,764	0,00	0,123	0,000	1,23
I07	0,402	4,000	0,727	0,699	0,28	0,731	0,503	2,28	0,729	0,763	0,00	0,123	0,000	1,22
I08	0,404	4,000	0,727	0,626	1,00	0,731	0,530	1,99	0,729	0,757	0,00	0,123	0,000	1,22
I09	0,400	4,010	0,727	0,563	1,64	0,731	0,530	2,02	0,729	0,757	0,00	0,123	0,001	1,23
I10	0,402	4,020	0,727	0,592	1,35	0,731	0,615	1,16	0,729	0,756	0,00	0,123	0,000	1,23
I11	0,402	4,000	0,727	0,584	1,42	0,731	0,605	1,26	0,729	0,754	0,00	0,123	0,000	1,22
I12	0,398	4,010	0,727	0,304	4,26	0,731	0,739	0,00	0,729	0,755	0,00	0,123	0,000	1,24
SiI1	0,400	4,000	0,727	0,303	4,24	0,731	0,758	0,00	0,729	0,765	0,00	0,123	0,007	1,16
SiI3	0,401	4,005	0,727	0,307	4,20	0,731	0,755	0,00	0,729	0,767	0,00	0,123	0,010	1,14
Z01	0,321	3,210	0,783	0,679	1,04	0,786	0,567	2,19	0,742	0,754	0,00	0,127	0,000	1,27
Z01-2	0,402	4,000	0,727	0,481	2,45	0,731	0,668	0,63	0,729	0,765	0,00	0,123	0,002	1,20
Z03	0,398	4,010	0,727	0,643	0,84	0,731	0,436	2,97	0,729	0,749	0,00	0,123	0,000	1,24
Z06	0,406	4,000	0,766	0,633	1,31	0,796	0,570	2,22	0,784	0,777	0,07	0,137	0,001	1,34

Tabla 5-22.- Experimento TA-23. Materiales sustituidos. Mezcla C ($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$, sin n-parafina)

Muestra		3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			
Nombre	M _Z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _Z
A1	0,404	4,01	0,802	0,684	1,17	0,826	0,784	0,41	0,804	0,816	0,00
I01	0,404	4,02	0,802	0,738	0,63	0,826	0,445	3,79	0,804	0,808	0,00
I02	0,397	4,00	0,802	0,787	0,15	0,826	0,469	3,60	0,804	0,817	0,00
I03	0,401	4,03	0,802	0,585	2,17	0,826	0,660	1,66	0,804	0,798	0,06
I04	0,407	4,00	0,802	0,595	2,02	0,826	0,661	1,62	0,804	0,826	0,00
I05	0,404	4,01	0,802	0,607	1,93	0,826	0,674	1,50	0,804	0,797	0,08
I06	0,401	4,00	0,802	0,625	1,76	0,826	0,596	2,29	0,804	0,817	0,00
I07	0,399	4,00	0,802	0,712	0,89	0,826	0,637	1,89	0,804	0,823	0,00
I08	0,404	4,01	0,802	0,660	1,40	0,826	0,603	2,21	0,804	0,826	0,00
I09	0,404	4,00	0,802	0,569	2,30	0,826	0,636	1,88	0,804	0,824	0,00
I10	0,400	4,00	0,802	0,612	1,90	0,826	0,742	0,84	0,804	0,821	0,00
I11	0,400	4,01	0,802	0,603	1,99	0,826	0,712	1,14	0,804	0,819	0,00
I12	0,407	4,02	0,802	0,468	3,29	0,826	0,630	1,94	0,804	0,825	0,00
SiI1	0,406	4,07	0,873	0,365	5,09	0,811	0,801	0,00	0,797	0,801	0,00
SiI3	0,405	4,00	0,802	0,302	4,93	0,826	0,819	0,07	0,804	0,823	0,00
Z01	0,400	4,00	0,802	0,733	0,69	0,826	0,533	2,93	0,804	0,822	0,00
Z01-2	0,402	4,01	0,851	0,446	4,04	0,843	0,764	0,78	0,823	0,820	0,03
Z03	0,405	4,09	0,802	0,615	1,89	0,826	0,570	2,59	0,804	0,822	0,00
Z06	0,403	4,00	0,851	0,598	2,52	0,843	0,659	1,83	0,823	0,830	0,00

Tabla 5-23.- Experimento TA-24. H-ZSM-5 (Si/Al = 24). Mezcla C
($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅		
Nombre	M _z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z
Z04	0.332	3.325	0.785	0.647	1.38	0.798	0.552	2.45	0.766	0.789	0.00
Z04	0.362	3.620	0.785	0.656	1.29	0.798	0.565	2.33	0.766	0.793	0.00
Z04	0.330	3.305	0.785	0.658	1.27	0.798	0.583	2.14	0.766	0.793	0.00
Z04	0.340	3.401	0.785	0.642	1.44	0.798	0.525	2.73	0.766	0.781	0.00

Tabla 5-24.- Experimento TA-25. Materiales MFI aglomerados (diferentes relaciones molares Si/Al). Mezcla C ($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅		
Nombre*	M _z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z
Z04 (a.p.)	0.401	4.010	0.788	0.628	1.60	0.831	0.596	2.35	0.807	0.832	0.00
Z04 (a.r.)	0.387	3.880	0.770	0.627	1.43	0.800	0.525	2.76	0.787	0.804	0.00
Z05 (a.p.)	0.405	4.010	0.788	0.632	1.54	0.831	0.591	2.37	0.807	0.833	0.00
Z05 (a.r.)	0.428	4.280	0.770	0.628	1.41	0.800	0.506	2.94	0.787	0.796	0.00
Z07 (a.p.)	0.402	4.006	0.830	0.680	1.50	0.910	0.660	2.49	0.890	0.890	0.01
Z10 (a.p.)	0.399	4.010	0.788	0.528	2.61	0.831	0.756	0.75	0.807	0.820	0.00
Z10 (a.r.)	0.309	3.090	0.770	0.500	2.70	0.800	0.739	0.61	0.787	0.800	0.00
Z11 (a.p.)	0.406	4.010	0.788	0.561	2.24	0.831	0.724	1.05	0.807	0.825	0.00
Z11 (a.r.)	0.255	2.560	0.770	0.531	2.39	0.800	0.692	1.08	0.787	0.795	0,00

* a.p.: pulverizado; a.r.: reducido de tamaño hasta $d_p = +0.71 - 0.83$ mm

Tabla 5-25.- Experimento TA-26. Muestras Sil1 y Sil1-2 (polvo). Mezcla C
($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅		
Nombre	M _z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z
Sil1	0,401	4,000	0,792	0,238	5,54	0,841	0,837	0,04	0,798	0,801	0,00
Sil1	0,404	4,090	0,792	0,259	5,40	0,841	0,849	0,00	0,798	0,811	0,00
Sil1-2	0,399	4,010	0,792	0,360	4,35	0,841	0,857	0,00	0,798	0,815	0,00
Sil1-2	0,397	4,000	0,792	0,361	4,34	0,841	0,859	0,00	0,798	0,815	0,00

Tabla 5-26.- Experimento TA-27. Reproducibilidad del ensayo en tanque agitado. Muestra Sil3. Mezclas A y B ($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Mezcla ¹	Muestra		3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇	2,2,4 TM-C ₅
	M _z g	m _L g	C ₀ % p	C _F % p	Q _{ads} g/100 g _z	C _F % p	C _F % p
(a) B	0,401	4,010	0,727	0,305	4,21	0,754	0,823
(a) B	0,400	4,000	0,727	0,292	4,34	0,743	0,819
(b) B	0,406	4,010	0,727	0,271	4,50	0,741	0,823
(b) B	0,400	4,000	0,727	0,283	4,44	0,747	0,817
valor medio	0,402	4,004	0,727	0,288	4,37	0,746	0,820
intervalo (max-min)	0,006	0,014	0,063	0,034	0,290	0,013	0,006
(a) A	0,405	4,000	0,802	0,302	4,93	0,819	0,823
(a) A	0,402	4,010	0,802	0,304	4,96	0,820	0,819
(b) A	0,403	4,010	0,802	0,275	5,23	0,830	0,823
(b) A	0,401	4,010	0,802	0,278	5,24	0,830	0,817
valor medio	0,403	4,006	0,802	0,290	5,09	0,824	0,820
intervalo (max-min)	0,004	0,015	0,032	0,029	0,308	0,011	0,006

¹ Los experimentos (a) corresponden a muestras preparadas 1 h después de los experimentos (b)

Tabla 5-27.- Experimento TA-28. Materiales MFI. Mezcla C (POW, $t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			<i>3 M-C₅</i>			<i>2,3 DM-C₇</i>			<i>2,2,4 TM-C₅</i>		
Nombre	M_z	m_L	c_0	c_f	q_{ads}	c_0	c_f	q_{ads}	c_0	c_f	q_{ads}
	g	g	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z	% p	% p	g/100 g _z
I17	0,402	4,01	0,796	0,604	1,92	0,873	0,778	0,95	0,850	0,865	0,00
I17	0,402	4,04	0,796	0,601	1,96	0,873	0,761	1,12	0,850	0,855	0,00
Z11	0,402	4,00	0,796	0,583	2,11	0,873	0,753	1,19	0,850	0,868	0,00
Z11	0,408	4,01	0,796	0,593	1,99	0,873	0,752	1,19	0,850	0,874	0,00

Nota: en las Tablas 5-28 a 5-33 se usó la siguiente notación:

masa inicial de adsorbato en la muestra: $m_0 = m_L \times c_0 / 100$

masa final de adsorbato en la muestra: $m_f = m_L \times c_f / 100$

Tabla 5-28.- Experimento TA-29. Adsorción sobre muestras MFI. Mezcla D ($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Muestra			<i>TM-C₁₀</i>			<i>DM-C₁₁</i>			<i>Et-C₁₁</i>		
Nombre*	M_z	m_L	m_0	m_f	q_{ads}	m_0	m_f	q_{ads}	m_0	m_f	q_{ads}
	g	g	g	g	g/100 g _z	g	g	g/100 g _z	g	g	g/100 g _z
Sil1	0,405	3,980	0,001	0,002	0,000	0,012	0,010	0,295	0,004	0,004	0,056
Sil1	0,399	4,000	0,001	0,001	0,000	0,011	0,012	0,000	0,004	0,004	0,000
Z04 (a.r.)	0,401	4,000	0,001	0,002	0,000	0,012	0,009	0,53	0,004	0,004	0,00
Z04 (a.r.)	0,398	4,010	0,001	0,001	0,000	0,012	0,008	0,86	0,004	0,004	0,01
Z04 (a.p.)	0,400	4,050	0,001	0,001	0,000	0,012	0,010	0,51	0,004	0,004	0,00
Z04 (a.p.)	0,405	4,060	0,001	0,001	0,000	0,012	0,009	0,76	0,004	0,004	0,00

Muestra			<i>MM-C₁₂</i>			<i>n-C₁₃</i>		
Nombre	M_z	m_L	m_0	m_f	q_{ads}	m_0	m_f	q_{ads}
	g	g	g	g	g/100 g _z	g	g	g/100 g _z
Sil1	0,405	3,980	0,078	0,039	9,46	0,004	0,000	1,06
Sil1	0,399	4,000	0,080	0,044	8,82	0,005	0,000	1,13
Z04 (a.r.)	0,401	4,000	0,078	0,053	6,20	0,004	0,001	0,84
Z04 (a.r.)	0,398	4,010	0,078	0,054	6,10	0,004	0,001	0,82
Z04 (a.p.)	0,400	4,050	0,079	0,053	6,47	0,004	0,001	0,90
Z04 (a.p.)	0,405	4,060	0,079	0,053	6,45	0,004	0,001	0,89

* a.p.: pulverizado; a.r.: reducido de tamaño hasta $d_p = +0.71 - 0.83$ mm

Tabla 5-29.- Experimento TA-30.- Muestra TSII. Mezcla D ($t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

Nombre	Muestra		TM-C ₁₀			DM-C ₁₁			Et-C ₁₁			MM-C ₁₂			n-C ₁₃		
	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
TSII	0,400	3,997	2,2E-03	1,8E-03	0,120	0,015	0,014	0,291	0,006	0,006	0,000	0,071	0,040	7,84	0,004	0,000	1,03
TSII	0,400	4,013	2,2E-03	2,2E-03	0,000	0,015	0,013	0,397	0,006	0,006	0,000	0,071	0,040	7,99	0,004	0,000	1,03

Tabla 5-30.- Experimento TA-31. Materiales MFI. Mezcla D (a.p., $t_c=119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$).

Nombre	Muestra		TM-C ₁₀			DM-C ₁₁			Et-C ₁₁			MM-C ₁₂			n-C ₁₃		
	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
I17	0,403	4,00	0,002	0,002	0,002	0,010	0,009	0,34	0,004	0,004	0,04	0,078	0,052	6,45	0,004	0,001	0,96
I17	0,404	4,00	0,002	0,001	0,215	0,010	0,008	0,48	0,004	0,004	0,06	0,078	0,051	6,51	0,004	0,001	0,95
Z11	0,400	4,02	0,002	0,002	0,091	0,010	0,0072	0,68	0,004	0,004	0,05	0,078	0,051	6,68	0,005	0,001	1,00
Z11	0,403	4,01	0,002	0,002	0,000	0,010	0,0090	0,24	0,004	0,004	0,04	0,078	0,051	6,71	0,004	0,001	0,99
Muestra		2M-C ₁₂			3M-C ₁₂			4M-C ₁₂			5M-C ₁₂			6M-C ₁₂			
Nombre	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
I17	0,403	4,00	0,010	0,008	0,592	0,0176	0,0139	0,920	0,019	0,013	1,53	0,0135	0,008	1,49	0,013	0,005	1,95
I17	0,404	4,00	0,010	0,008	0,561	0,0176	0,0140	0,881	0,019	0,013	1,50	0,0135	0,008	1,34	0,013	0,005	2,04
Z11	0,400	4,02	0,010	0,007	0,807	0,0177	0,0132	1,129	0,019	0,013	1,52	0,0136	0,008	1,43	0,013	0,005	1,94
Z11	0,403	4,01	0,010	0,007	0,766	0,0176	0,0133	1,075	0,019	0,013	1,49	0,0136	0,008	1,44	0,013	0,005	1,95

Tabla 5-31.- Experimento TA-32. Muestras MFI. Mezcla D ($t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$)

Muestra		TM-C ₁₀			DM-C ₁₁			Et-C ₁₁			MM-C ₁₂			n-C ₁₃			
Nombre	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
Z01	0,404	4,00	0,0011	0,0009	0,058	0,0107	0,0079	0,703	0,0078	0,0078	0,000	0,0737	0,060	3,39	0,0046	0,0027	0,47
Z01	0,399	4,00	0,0011	0,0009	0,059	0,0107	0,0079	0,712	0,0078	0,0078	0,000	0,0737	0,060	3,43	0,0046	0,0027	0,47
Z02	0,400	4,01	0,0011	0,0007	0,092	0,0107	0,0078	0,729	0,0078	0,0078	0,000	0,0738	0,059	3,63	0,0046	0,0015	0,77
Z02	0,243	2,43	0,0007	0,0004	0,096	0,0065	0,0047	0,732	0,0047	0,0047	0,000	0,0447	0,036	3,61	0,0028	0,0012	0,65
Z08	0,397	4,02	0,0011	0,0011	0,000	0,0108	0,0103	0,112	0,0078	0,0078	0,000	0,0741	0,053	5,42	0,0046	0,0011	0,89
Z08	0,400	4,01	0,0011	0,0008	0,066	0,0107	0,0097	0,255	0,0078	0,0078	0,000	0,0739	0,052	5,44	0,0046	0,0011	0,88
Z09	0,402	4,00	0,0011	0,0010	0,019	0,0107	0,0096	0,285	0,0078	0,0078	0,000	0,0738	0,047	6,71	0,0046	0,0009	0,93
Z09	0,402	4,01	0,0011	0,0011	0,009	0,0107	0,0101	0,155	0,0078	0,0078	0,000	0,0738	0,050	5,83	0,0046	0,0009	0,92
Muestra		2M-C ₁₂			3M-C ₁₂			4M-C ₁₂			5M-C ₁₂			6M-C ₁₂			
Nombre	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
Z01	0,404	4,00	0,010	0,0099	0,095	0,018	0,0174	0,130	0,019	0,0169	0,53	0,014	0,0097	1,10	0,013	0,0064	1,52
Z01	0,399	4,00	0,010	0,0099	0,096	0,018	0,0174	0,132	0,019	0,0169	0,54	0,014	0,0096	1,12	0,013	0,0064	1,54
Z02	0,400	4,01	0,010	0,0098	0,136	0,018	0,0170	0,222	0,019	0,0162	0,71	0,014	0,0102	0,97	0,013	0,0061	1,60
Z02	0,243	2,43	0,006	0,0061	0,057	0,011	0,0107	0,089	0,012	0,0100	0,64	0,009	0,0058	1,15	0,008	0,0035	1,67
Z08	0,397	4,02	0,010	0,0094	0,252	0,018	0,0166	0,354	0,019	0,0147	1,11	0,014	0,0079	1,58	0,013	0,0041	2,12
Z08	0,400	4,01	0,010	0,0094	0,235	0,018	0,0166	0,338	0,019	0,0147	1,09	0,014	0,0076	1,64	0,013	0,0040	2,13
Z09	0,402	4,00	0,010	0,0085	0,457	0,018	0,0153	0,646	0,019	0,0132	1,46	0,014	0,0062	1,96	0,013	0,0037	2,19
Z09	0,402	4,01	0,010	0,0091	0,295	0,018	0,0165	0,358	0,019	0,0141	1,22	0,014	0,0067	1,84	0,013	0,0040	2,11

Tabla 5-32.- Experimento TA-33. Muestras MFI. Mezcla D ($t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$)

Muestra		TM-C ₁₀			DM-C ₁₁			EF-C ₁₁			MM-C ₁₂			n-C ₁₃			
Nombre	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
I15	0,402	4,000	0,0011	0,0010	0,0156	0,011	0,0099	0,194	0,0078	0,0077	0,020	0,0737	0,0567	4,25	0,005	0,0016	0,75
I15	0,402	4,000	0,0011	0,0010	0,0127	0,011	0,0103	0,000	0,0078	0,0079	0,000	0,0737	0,0586	3,75	0,005	0,0020	0,65
I14	0,409	4,000	0,0011	0,0011	0,0000	0,011	0,0095	0,284	0,0078	0,0077	0,024	0,0738	0,0585	3,72	0,005	0,0015	0,75
I14	0,403	4,000	0,0011	0,0011	0,0000	0,011	0,0097	0,240	0,0078	0,0079	0,000	0,0737	0,0596	3,50	0,005	0,0015	0,78
I13	0,402	4,000	0,0011	0,0011	0,0000	0,011	0,0096	0,280	0,0078	0,0077	0,020	0,0737	0,0580	3,91	0,005	0,0015	0,77
I13	0,402	4,010	0,0011	0,0011	0,0115	0,011	0,0094	0,332	0,0078	0,0077	0,021	0,0738	0,0581	3,90	0,005	0,0015	0,77
Si12	0,400	4,000	0,0011	0,0011	0,0000	0,011	0,0097	0,246	0,0078	0,0083	0,000	0,0737	0,0356	9,52	0,005	0,0001	1,13
Si12	0,404	4,010	0,0011	0,0011	0,0000	0,011	0,0088	0,468	0,0078	0,0083	0,000	0,0738	0,0364	9,26	0,005	0,0000	1,13
Muestra		2M-C ₁₂			3M-C ₁₂			4M-C ₁₂			5M-C ₁₂			6M-C ₁₂			
Nombre	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z	m _o g	m _f g	Q _{ads} g/100 g _Z
I15	0,402	4,000	0,010	0,0096	0,163	0,018	0,0170	0,217	0,019	0,0151	0,978	0,014	0,0075	1,63	0,013	0,0050	1,86
I15	0,402	4,000	0,010	0,0098	0,132	0,018	0,0171	0,190	0,019	0,0157	0,830	0,014	0,0083	1,44	0,012	0,0056	1,72
I14	0,409	4,000	0,010	0,0093	0,239	0,018	0,0163	0,400	0,019	0,0145	1,10	0,014	0,0103	0,93	0,013	0,0069	1,38
I14	0,403	4,001	0,010	0,0095	0,204	0,018	0,0165	0,354	0,019	0,0147	1,06	0,014	0,0106	0,86	0,013	0,0071	1,33
I13	0,402	4,000	0,010	0,0093	0,245	0,018	0,0161	0,440	0,019	0,0144	1,16	0,014	0,0103	0,96	0,013	0,0067	1,45
I13	0,402	4,010	0,010	0,0093	0,243	0,018	0,0162	0,440	0,019	0,0144	1,15	0,014	0,0103	0,96	0,013	0,0067	1,44
Si12	0,400	4,000	0,010	0,0040	1,56	0,018	0,0101	1,95	0,019	0,0098	2,30	0,014	0,0070	1,78	0,012	0,0041	2,10
Si12	0,404	4,010	0,010	0,0044	1,47	0,018	0,0099	1,98	0,019	0,0097	2,31	0,014	0,0073	1,68	0,013	0,0047	1,94

Tabla 5-33.- Experimento TA-34. Muestras MFI. Mezcla D ($t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$)

Nombre	Muestra		TM-C ₁₀			DM-C ₁₁			Et-C ₁₁			MM-C ₁₂			n-C ₁₃		
	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z
I16	0,406	4,060	0,0011	0,0010	0,0265	0,011	0,010	0,287	0,0079	0,0079	0,00	0,075	0,052	5,6	0,0047	0,0011	0,88
I16	0,406	4,050	0,0011	0,0011	0,0078	0,011	0,010	0,149	0,0079	0,0079	0,00	0,075	0,056	4,7	0,0047	0,0012	0,86
Muestra			2M-C ₁₂			3M-C ₁₂			4M-C ₁₂			5M-C ₁₂			6M-C ₁₂		
Nombre	M _Z g	m _L g	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z	m _o g	m _f g	q _{ads} g/100 g _z
I16	0,406	4,060	0,010	0,0097	0,201	0,018	0,0168	0,350	0,019	0,0141	1,29	0,014	0,0078	1,61	0,013	0,0046	2,01
I16	0,406	4,050	0,010	0,0102	0,071	0,018	0,0176	0,143	0,019	0,0147	1,12	0,014	0,0081	1,54	0,013	0,0047	1,97

5.3 ENSAYO EN LECHO FIJO. MATERIALES MFI

En las Tablas 5-34 y 5-35 se resumen los experimentos preliminares realizados, a saturación y tiempo de rotura, respectivamente; en la Tabla 5-36 se resumen los restantes experimentos realizados en lecho fijo, indicándose el objetivo y las principales condiciones de operación.

Tabla 5-34.- Ensayo en lecho fijo. Experimentos preliminares (adsorción hasta saturación), mezcla E.

Referencia exp.	Tabla nº	Tamiz	M _z g	Q _v cm ³ min ⁻¹	C _{0,MM-C12} % peso	t _{C,MM-C12} min	T _{lecho} °C	craqueo
LF-01	5-37	Z11-2	12.07	5.7	1.84	166	175	Sí
LF-02	5-38	Z07-2	12.07	5.7	1.84	166	175	Sí
LF-03	5-39	I17-3	11.70	6.0	1.84	153	175	Sí
LF-04	5-40	I14	11.70	6.8	1.84	135	175	Sí
LF-05	5-41	Z07-3	12.07	5.7	1.84	166	175	Sí
LF-06	5-42	I13	11.70	5.0	1.84	184	175	Sí
LF-07	5-43	I15	11.70	6.4	1.84	144	175	Sí
LF-08	5-44	I16	11.70	6.0	1.84	153	175	Sí
LF-09	5-45 y 5-46	I13	11.70	6.8	1.84	184	175	No
LF-10	5-47 y 5-48	I17	8.11	4.2	1.84	152	175	No
LF-11	5-49 y 5-50	Sil1-2	8.11	4.2	1.84	152	175	No
LF-12	5-51 y 5-52	Sil1-2	8.11	4.2	1.84	152	175	No

Tabla 5-35.- Ensayo en lecho fijo. Experimentos preliminares (adsorción hasta t_r/lavado/desorción), mezclas E/G.

Referencia exp.	Tabla nº	Tamiz	M _z g	Q _v cm ³ min ⁻¹	C _{0,MM-C12} % peso	t _{C,MM-C12} min	T _{lecho} °C	craqueo
LF-13	5-53 y 5-54	I16	11.70	6.0	1.84	153	175	No
LF-14	5-55 y 5-56	Sil1-2	11.70	6.0	1.84	153	175	No
LF-15	5-57 y 5-58	I17	7.70	3.9	1.84	152	175	No
LF-16	5-59 y 5-60	Sil1-2	7.70	3.9	1.84	152	175	No

Tabla 5-36.- Ensayo en lecho fijo. Relación de experimentos a $T_{lecho} = 155$ y 165 °C. Mezclas E, F y G

Ref. exp.	Tabla nº	Parámetro objetivo	Tamiz	M_z g	Q_v $cm^3 min^{-1}$	Re^* -	C_{MM-C12} %peso	$t_{c,MM-C12}$ min	T_{lecho} °C	Mezcla
LF-17	5-61 y 5-62 5-69 y 5-70	Reproducibilidad	Z11-3	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-18	5-63 y 5-64 5-69 y 5-70	Reproducibilidad	Z11-3	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-19	5-65 y 5-66 5-69 y 5-70	Reproducibilidad	Z11-3	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-20	5-67 y 5-68 5-69 y 5-70	Reproducibilidad	Z11-3	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-21	5-71 a 5-74	Selección del tamiz	Si2-2	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-22	5-75 a 5-78	Selección del tamiz	I16-2	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-23	5-79 a 5-82	Selección del tamiz	Si11-2	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-24	5-83 a 5-86	Selección del tamiz	Z07-2	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-25	5-87 a 5-90	Selección del tamiz	I13	11.70	6.0	514	1.84	153	165	E
LF-26	5-91 a 5-94	Rotura: C_{MM-C12}	Z11-3	11.70	2.4	206	4.60	153	155	F
LF-27	5-95 a 5-98	Isoterma equilibrio	Z11-3	11.70	6.0	514	2.81	100	155	F
LF-28	5-99 a 5-102	Rotura: Q_v, C_{MM-C12}	Z11-3	2.162	2.4	206	0.850	153	155	F
LF-29	5-103 a 5-106	Rotura: Q_v	Z11-3	8.648	9.4	822	0.850	153	155	F
LF-30	5-107 a 5-110	Rotura: $t_{c, MM-C12}$	Z11-3	3.540	6.0	514	0.850	100	155	F
LF-31	5-111 a 5-114	Rotura: $Q_v, t_{c, MM-C12}$	Z11-3	5.405	6.0	514	0.850	153	155	F
LF-32	5-115 a 5-118	Rotura: $t_{c, MM-C12}$	Z11-3	7.053	6.0	514	0.850	200	155	F
LF-33	5-119 a 5-122	Rotura: $t_{c, MM-C12}$	Z11-3	7.053	6.0	514	0.850	200	155	F
LF-34	5-123 a 5-126	Rotura: Q_v	Z11-3	8.648	9.4	822	0.850	153	155	F
LF-35	5-127 a 5-130	Rotura: C_{MM-C12}	Z11-3	7.138	2.4	206	2.81	153	155	F
LF-36	5-131 a 5-134	Isoterma equilibrio	Z11-3	11.70	2.4	206	7.02	100	155	F
LF-37	5-135 a 5-138	Isoterma equilibrio	Z11-3	2.162	9.4	822	0.213	153	155	F
LF-38	5-139 a 5-140	Pureza extracto, R	Z11-3	7.053	6.0	514	0.850	200	155	F/G

* Referido a la sección vacía de la conducción

En las Tablas 5-37 a 5-140 se recogen las curvas de rotura y los parámetros característicos de cada experimento, definidos de la siguiente forma:

a) Experimentos de adsorción hasta saturación

- Tiempo de rotura (t_R , min). Tiempo en que comienza a detectarse el adsorbible en el efluente (1% ó 3% de la concentración en la alimentación).
- Tiempo muerto (t_{muerto} , min). Tiempo que emplea el soluto en recorrer el volumen muerto de la instalación (igual al tiempo de rotura del trazador).
- Tiempo medio de residencia (t_{RES} , min). Tiempo medio de paso por el volumen líquido interior de la instalación en cada experimento, calculado mediante la siguiente ecuación:

$$t_{RES} = t_F - \int_0^{t_F} [c/c_0]_{trazador} dt \quad [5-2]$$

- Pendiente de la curva de rotura (Pte., % peso min⁻¹). Derivada de la curva de rotura en el punto medio de la misma:

$$\text{Pte.} = c_0 \times \left. \frac{\partial(c/c_0)}{\partial t} \right|_{c/c_0=0.50} \quad [5-3]$$

- Capacidad hasta saturación (q_{ads} , g/100 g_z). Masa de adsorbato retenido en 100 g de tamiz. La masa adsorbida se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$m_{\text{ads}} = \rho_m \times Q_v \times \frac{c_0}{100} \times \left[[t_F - t_{\text{RES}}] - \int_0^{t_F} [c/c_0] dt \right] \quad [5-4]$$

donde:

- m_{ads} : masa total adsorbida (g)
- ρ_m : densidad de la mezcla alimentada (g cm⁻³)
- Q_v : caudal de la mezcla alimentada (cm³ min⁻¹)
- c_0 : concentración másica del adsorbato en el alimento (% peso)
- c : concentración másica del adsorbato en el efluente (% peso)
- t_F : tiempo final de saturación (min)
- t_{RES} : tiempo medio de residencia (min)

- Capacidad hasta rotura (q_R , g/100 g_z). Masa de adsorbato retenida hasta el tiempo de rotura por 100 g de tamiz. La masa total retenida hasta tiempo de rotura se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$m_R = \rho_m \times Q_v \times \frac{c_0}{100} \times (t_R - t_{\text{muerto}}) \quad [5-5]$$

- Selectividad de adsorción del adsorbato J (S_J , %).

$$S_J = \frac{q_J}{\sum q_J} \times 100 \quad [5-6]$$

Donde J puede referirse a un grupo de parafinas adsorbidas (DM-C₁₁, MM-C₁₂ ó n-C₁₃) o bien a cada una de las cinco monometilparafinas presentes (2, 3, 4, 5 ó 6 M-C₁₂) y puede calcularse o bien hasta tiempo de rotura o a saturación.

- Grado de saturación (GS, %). Grado de aprovechamiento del tamiz a tiempo de rotura, calculado como la relación entre la capacidad hasta rotura y hasta saturación:

$$\text{GS} = \frac{q_R}{q_{\text{ads}}} \times 100 \quad [5-7]$$

- Tiempo de contacto (t_c , min). Se calcula mediante la ecuación:

$$t_c = \frac{M_z}{Q_v \times \rho_m \times c_0} \times 100 \quad [5-8]$$

b) Experimentos de adsorción hasta t_R / lavado / desorción

- Capacidad de lavado o desorción (q_{lav} ó q_{des} , g/100 g_z). Masa de adsorbato eliminado en la etapa de lavado o en la etapa de desorción por 100 gramos de tamiz. La masa total eliminada se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$m_{lav} \text{ ó } m_{des} = \rho_m \times Q_v \times \int_{t_1}^{t_2} c \, dt / 100 \quad [5-9]$$

Donde los límites de integración son:

t_1 (min): tiempo inicial de la curva de salida (lavado o desorción)

t_2 (min): tiempo final de la curva de salida (lavado o desorción)

- Capacidad de retención (q_{ret} , g/100 g_z). Masa de adsorbato por 100 g de tamiz que queda en el interior del mismo tras las etapas de lavado y de desorción. Se calcula mediante el siguiente balance de materia:

$$q_{ret} = q_0 - q_{des} - q_{lav} \quad [5-10]$$

- Grado de recuperación (R, %). Masa de componente obtenida por lavado o desorción en el tamiz. El grado de recuperación se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$R = \frac{q_{lav} + q_{des}}{q_0} \times 100 \quad [5-11]$$

- Primer momento de la curva de lavado o desorción (μ_{lav} ó μ_{des} , min): tiempo medio de la curva. El primer momento viene dado por la siguiente expresión:

$$\mu_{lav} \text{ ó } \mu_{des} = t_1 + \frac{\int_{t_1}^{t_2} c \times (t - t_1) \, dt}{\int_{t_1}^{t_2} c \, dt} \quad [5-12]$$

Donde los límites de integración t_1 y t_2 son los anteriormente indicados.

- Segundo momento de lavado o desorción (σ_{lav} ó σ_{des} , min²): medida de la dispersión de los puntos de la curva de desorción obtenida respecto de la media:

$$\sigma_{lav} \text{ ó } \sigma_{des} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c \times (t - \mu)^2 \, dt}{\int_{t_1}^{t_2} c \, dt} \quad [5-13]$$

Donde los límites de integración t_1 y t_2 son los anteriormente indicados.

- Velocidad de lavado o desorción (v_{lav} ó v_{des}) (g/100 g_z min): cantidad de componente desorbido o lavado por unidad de tiempo. La velocidad de desorción o lavado se calcula dividiendo la capacidad de desorción por la raíz cuadrada del segundo momento:

$$v_{lav} = \frac{q_{lav}}{\sqrt{\sigma_{lav}}} ; v_{des} = \frac{q_{des}}{\sqrt{\sigma_{des}}} \quad [5-14]$$

5.3.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES A $T_{\text{lecho}} = 175 \text{ }^{\circ}\text{C}$. MEZCLA E.

Estos experimentos preliminares con tamices ácidos e intercambiados se llevaron a cabo para poder evaluar en qué medida se elimina la acidez de Brönsted de estos materiales mediante la reducción en el contenido en Al o el intercambio iónico. Dado que se produjo craqueo en los experimentos LF-01 a LF-08, para ellos no se presentan los parámetros de adsorción sino solamente los correspondientes a la determinación de la conversión alcanzada en estado estacionario. Dichos parámetros sí se presentan en los experimentos LF-09 a LF-12 para cada grupo de parafinas (TM-C₁₀, DM-C₁₁, Et-C₁₁, MM-C₁₂ y n-C₁₃). Dado que no se consiguió resolución suficiente en la separación cromatográfica, no se presentan los resultados para cada M-C₁₂ por separado.

También se realizaron los experimentos LF-13 a LF-16 de adsorción hasta t_R /lavado/desorción. En ellos se puede observar de forma preliminar la influencia del caudal y del tipo de tamiz sobre los parámetros más característicos del ensayo (porcentajes de parafinas retenidas y extraídas durante las etapas de lavado y desorción). Los experimentos se llevaron a cabo a caudal constante con las siguientes condiciones en cada etapa:

Adsorción hasta t_R : Se alimentó la mezcla E. La duración de la etapa de adsorción se determinó para una relación $c/c_0 = 0.01$ para el grupo de MM-C₁₂ en el experimento previamente realizado sobre el mismo tamiz de adsorción hasta saturación.

Lavado: Se hizo pasar por la instalación 2,2,4-trimetilpentano puro. Dado que sistemáticamente se encontró solapamiento entre la curva de salida durante la etapa de lavado (que corresponde a una desorción por purga con el disolvente puro) y la curva de salida de la etapa de desorción (que corresponde a una desorción por desplazamiento con la mezcla G de desorción), la duración de la etapa de lavado se prolongó lo suficiente como para que ambas curvas de salida estuvieran suficientemente separadas como para poder cuantificarlas por separado con una precisión aceptable.

Desorción: Se alimentó la mezcla G. la curva de salida de la etapa de desorción se dio por terminada (y con ella, el experimento) cuando la concentración en cualquiera de los adsorbatos es $\leq 6 \%$ del máximo de la curva de desorción (c vs. t).

Dado que el grupo de los TM-C₁₀, Et-C₁₁ y otros Polimetiles salieron completamente durante la etapa de lavado, sus curvas de salida no se muestran.

5.3.2 EXPERIMENTOS A $T_{\text{lecho}} = 155$ Y 165 °C. MEZCLAS E Y F

Con estas temperaturas de lecho inferiores, para eliminar el craqueo observado en los experimentos preliminares, se realizaron dos bloques de experimentos:

- Experimentos de adsorción hasta saturación a $T_{\text{lecho}} = 165$ °C (LF-17 a LF-25, Tablas 5-61 a 5-90), que incluyen el estudio de reproducibilidad del ensayo. Debido a que sobre el tamiz Z07-2 (Exp. LF-24) se produjo de nuevo un ligero craqueo de la parafina lineal, se volvió a reducir ligeramente la temperatura de lecho para los siguientes experimentos.
- Experimentos de adsorción hasta saturación a $T_{\text{lecho}} = 155$ °C (LF-26 a LF-37, Tablas 5-91 a 5-138), para los cuales se realizó el estudio de la influencia de las distintas variables del proceso tanto sobre los parámetros a tiempo de rotura como a saturación sobre el tamiz que presentó los mejores resultados en experimentos anteriores, en equilibrio con su viabilidad de cara a su empleo a nivel industrial: H-ZSM-5 con Si/Al = 200 (muestra Z11-3).
- Experimento de adsorción hasta t_R /lavado/desorción (LF-38, Tablas 5-139 y 5-140) para completar el estudio.

Una característica común a todos ellos es que se muestran los resultados de adsorción para cada una de las 5 monometil- C_{12} presentes, gracias a una mejora de resolución en CG. Asimismo, se utilizó un valor de $c/c_0 = 0.03$ para determinar el punto de rotura (ver Apéndice IV).

Tabla 5-37.- Exp. LF-01. Curvas de rotura.

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀
6	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001
8	0.233	0.123	0.143	0.000	0.002
10	0.840	0.461	0.489	0.001	0.002
12	1.079	0.573	0.714	0.006	0.001
14	1.230	0.736	0.879	0.016	0.001
16	1.202	0.759	0.962	0.026	0.000
18	1.148	0.816	0.991	0.047	0.000
20	0.881	0.804	0.974	0.090	0.001
22	1.052	0.849	0.951	0.121	0.001
24	1.156	0.770	0.932	0.128	0.001
26	1.032	0.813	0.960	0.127	0.001
28	0.999	0.735	0.920	0.111	0.001
30	1.306	0.801	0.948	0.103	0.002
32	0.916	0.775	0.912	0.085	0.003
34	1.420	0.881	0.986	0.088	0.002
36	0.982	0.834	1.006	0.087	0.001
38	1.214	0.861	1.042	0.111	0.001
40	0.884	0.810	0.995	0.142	0.001
42	1.444	0.936	1.007	0.164	0.001
44	1.273	0.799	1.013	0.160	0.001
46	1.273	0.891	0.968	0.120	0.002
48	1.205	0.844	0.951	0.118	0.001
50	1.044	0.809	0.946	0.103	0.002
52	1.033	0.791	0.977	0.101	0.001
56	1.193	0.869	0.985	0.133	0.002
60	1.100	0.700	0.957	0.135	0.001
C ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
C _{F,e.e.} (%p)	0.070	0.518	0.388	0.202	0.002

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-38.- Exp. LF-02. Curvas de rotura.

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀
6	0.006	0.000	0.000	0.000	0.003
8	0.197	0.118	0.100	0.000	0.005
10	0.592	0.425	0.408	0.001	0.003
12	0.700	0.481	0.661	0.002	0.000
14	0.801	0.574	0.842	0.006	0.002
16	0.988	0.693	0.892	0.013	0.002
18	0.858	0.606	0.922	0.015	0.003
20	1.118	0.746	0.934	0.014	0.001
22	0.910	0.752	0.991	0.015	0.002
24	0.829	0.689	0.877	0.036	0.003
26	0.899	0.757	0.879	0.041	0.003
28	0.884	0.711	0.860	0.043	0.005
30	0.960	0.678	0.852	0.037	0.002
32	0.988	0.771	0.873	0.037	0.009
34	0.976	0.767	0.899	0.030	0.004
36	1.009	0.579	0.898	0.030	0.007
40	0.797	0.750	0.948	0.036	0.004
42	0.866	0.736	0.921	0.037	0.004
44	1.214	0.850	1.124	0.017	0.004
46	1.219	0.792	1.035	0.015	0.002
48	0.729	0.540	1.005	0.013	0.005
50	0.914	0.640	0.859	0.014	0.008
52	0.731	0.769	0.896	0.020	0.002
60	0.924	0.654	1.019	0.029	0.001
70	1.159	0.657	0.709	0.015	0.006
C ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
C _{F,e.e.} (%p)	0.070	0.454	0.388	0.052	0.004

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-39.- Exp. LF-03. Curvas de rotura.

t	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃
min	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
6	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.001	0.001	0.003	0.000	0.000
10	0.329	0.185	0.213	0.000	0.000
12	0.737	0.505	0.542	0.003	0.001
14	0.954	0.636	0.793	0.012	0.002
16	1.050	0.684	0.894	0.020	0.001
18	0.824	0.531	0.895	0.040	0.001
20	0.908	0.681	0.922	0.086	0.002
22	1.044	0.801	1.027	0.174	0.001
24	0.973	0.791	1.011	0.264	0.001
26	0.826	0.675	1.060	0.321	0.002
29	0.822	0.724	0.997	0.295	0.003
30	0.993	0.837	1.023	0.295	0.006
32	1.241	0.877	1.048	0.287	0.008
34	0.717	0.798	1.013	0.266	0.008
36	1.009	0.812	0.998	0.244	0.006
38	0.789	0.799	0.990	0.229	0.008
40	0.946	0.741	0.995	0.218	0.006
42	0.981	0.796	0.980	0.202	0.005
44	1.017	0.797	0.975	0.190	0.003
46	0.823	0.708	0.934	0.171	0.003
48	0.709	0.667	0.934	0.131	0.001
50	0.979	0.641	0.939	0.146	0.002
52	0.877	0.726	0.960	0.146	0.001
54	0.831	0.690	0.992	0.185	0.002
56	0.810	0.758	0.976	0.214	0.001
58	0.943	0.782	1.000	0.230	0.001
c ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
c _{F.e.e.} (%p)	0.070	0.492	0.388	0.397	0.000

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-40.- Exp. LF-04. Curvas de rotura.

t	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃
min	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
6	0.000	0.013	0.004	0.001	0.001
8	0.000	0.025	0.019	0.001	0.000
10	0.358	0.194	0.167	0.002	0.003
12	0.787	0.555	0.562	0.002	0.001
16	0.908	0.708	0.915	0.017	0.001
16	0.930	0.732	0.948	0.029	0.002
20	0.943	0.797	0.986	0.143	0.001
22	0.940	0.810	0.990	0.183	0.002
26	0.931	0.799	0.971	0.214	0.001
28	1.002	0.819	0.988	0.209	0.004
30	0.977	0.793	0.976	0.197	0.000
32	0.958	0.791	0.972	0.200	0.001
34	0.990	0.842	1.005	0.235	0.001
36	0.941	0.810	0.992	0.237	0.004
38	1.005	0.842	1.002	0.228	0.002
40	0.959	0.809	0.984	0.213	0.002
42	0.973	0.841	1.000	0.214	0.004
44	0.997	0.832	0.999	0.221	0.001
46	0.964	0.813	0.980	0.208	0.001
48	0.967	0.863	1.034	0.227	0.003
50	0.950	0.866	-	0.240	0.002
60	1.016	0.870	1.032	0.238	0.010
62	0.980	0.867	1.034	0.236	0.003
64	0.985	0.853	1.016	0.256	0.001
66	0.954	0.836	1.003	0.237	0.001
68	0.995	0.869	1.035	0.246	0.001
70	1.022	0.839	1.000	0.230	0.000
c ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103
c _{F.e.e.} (%p)	0.070	0.540	0.388	0.425	0.000

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-41.- Exp. LF-05. Curvas de rotura.

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.105	0.079	0.122	0.000	0.000
10	0.499	0.318	0.467	0.004	0.000
12	0.790	0.616	0.788	0.017	0.001
14	0.638	0.525	0.900	0.038	0.001
16	0.617	0.616	0.867	0.087	0.001
18	0.931	0.844	0.880	0.279	0.007
20	0.624	0.625	1.057	0.372	0.045
22	0.673	0.800	1.325	0.443	0.122
24	0.750	0.648	1.520	0.435	0.191
26	0.779	0.722	1.665	0.427	0.237
28	0.895	0.781	1.725	0.461	0.277
30	0.801	0.777	1.261	0.602	0.311
32	0.657	0.867	0.856	0.693	0.349
34	0.937	0.933	0.750	0.704	0.365
36	0.589	0.748	0.936	0.669	0.337
38	0.729	0.874	0.975	0.667	0.322
40	0.738	0.779	0.985	0.675	0.322
42	0.849	0.749	1.027	0.771	0.337
44	0.567	0.792	1.003	0.783	0.367
46	0.937	0.918	1.021	0.782	0.394
48	0.754	0.856	0.968	0.725	0.380
50	0.909	0.908	0.984	0.653	0.349
52	0.956	0.930	0.892	0.716	0.341
60	0.925	0.834	1.000	0.726	0.366
C ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
C _{F,e.e.} (%p)	0.070	0.550	0.388	1.206	0.022

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-42.- Exp. LF-06. Curvas de rotura.

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀
6	0.000	0.010	0.008	0.004	0.001
8	0.000	0.018	0.005	0.003	0.001
10	0.000	0.018	0.012	0.005	0.003
12	0.010	0.035	0.021	0.007	0.001
14	0.209	0.136	0.130	0.020	0.001
16	0.538	0.442	0.410	0.051	0.001
20	0.865	0.918	0.935	0.300	0.001
22	0.892	0.943	0.927	0.462	0.001
24	0.973	1.006	1.001	0.639	0.036
26	0.984	0.997	0.980	0.684	0.217
28	0.970	0.984	0.990	0.815	0.471
30	1.056	1.021	1.030	0.853	0.579
32	0.932	0.968	0.955	0.840	0.589
34	0.945	0.992	0.971	0.852	0.591
36	0.966	1.004	1.030	0.851	0.566
38	0.996	1.011	0.927	0.831	0.570
40	0.961	0.972	1.006	0.830	0.580
42	0.948	0.992	1.013	0.840	0.590
44	0.965	1.003	0.951	0.840	0.590
46	0.976	1.006	1.033	0.845	0.580
48	1.002	1.061	1.021	0.873	0.570
50	0.982	1.033	0.996	0.856	0.590
52	0.975	1.031	0.994	0.846	0.530
60	0.949	0.971	0.976	0.833	0.550
62	0.973	1.045	1.052	0.866	0.570
64	0.944	0.948	0.908	0.793	0.487
66	0.933	0.993	0.849	0.754	0.402
68	0.909	0.982	0.978	0.796	0.394
70	0.942	1.000	0.942	0.817	0.456
C ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
C _{F,e.e.} (%p)	0.070	0.642	0.388	1.532	0.043

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-43.- Exp. LF-07. Curvas de rotura

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀
6	0.000	0.013	0.012	0.002	0.000
8	0.091	0.048	0.025	0.002	0.001
10	0.565	0.407	0.242	0.002	0.001
12	0.809	0.667	0.719	0.003	0.003
14	0.885	0.779	0.909	0.521	0.001
16	0.898	0.804	0.927	0.879	0.001
18	0.884	0.857	0.905	0.927	0.071
20	0.934	0.908	0.877	0.932	0.363
26	0.913	0.889	0.950	0.841	0.635
28	0.954	0.912	0.963	0.964	0.655
30	0.921	0.886	0.959	0.964	0.656
32	0.965	0.934	0.997	0.986	0.672
34	0.977	0.946	0.969	1.000	0.684
36	0.911	0.924	0.980	0.983	0.674
38	0.951	0.948	1.002	1.000	0.689
40	0.957	0.964	-	1.019	0.702
42	0.987	0.952	1.014	1.007	0.697
44	0.916	0.943	1.019	1.004	0.696
46	0.955	0.945	1.000	0.974	0.677
48	0.957	0.966	1.051	0.986	0.685
50	1.001	0.972	1.042	0.993	0.690
52	0.989	0.972	1.045	1.040	0.744
60	0.956	0.982	1.058	1.020	0.720
62	0.964	0.952	1.023	1.049	0.840
64	1.011	0.989	1.056	1.081	0.864
66	0.953	0.975	1.050	1.071	0.861
68	0.995	0.977	1.046	1.067	0.857
70	1.000	0.976	1.020	1.064	0.858
c ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
c _{F,e.e.} (%p)	0.070	0.615	0.388	1.881	0.067

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-44.- Exp. LF-08. Curvas de rotura

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀
6	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.007	0.004	0.009	0.000	0.000
10	0.378	0.197	0.219	0.001	0.000
12	0.771	0.553	0.570	0.014	0.002
14	0.913	0.853	0.892	0.346	0.002
16	1.170	0.949	0.946	0.779	0.007
18	1.149	1.030	0.993	0.927	0.123
20	0.957	1.018	0.978	0.955	0.427
22	0.970	0.903	0.943	0.931	0.659
24	1.075	0.991	0.978	0.950	0.780
26	0.932	0.957	0.975	0.948	0.812
28	1.138	1.035	0.997	0.917	0.834
30	1.224	1.084	1.044	0.989	0.856
32	1.350	1.083	1.049	1.016	0.881
34	1.031	0.986	0.994	0.968	0.843
36	0.848	0.762	0.936	0.996	0.869
38	0.777	1.007	0.984	0.966	0.844
40	1.322	1.313	1.253	1.222	1.075
42	1.192	1.041	1.056	1.041	0.908
44	0.766	0.957	1.009	0.974	0.673
46	1.013	0.981	0.991	0.971	0.846
48	1.166	1.020	1.007	0.976	0.846
50	0.811	0.714	0.914	0.971	0.843
52	0.907	0.931	0.935	0.776	0.867
56	1.103	0.931	0.995	0.971	0.841
58	0.757	0.778	1.003	0.984	0.853
60	1.092	0.991	0.985	0.956	0.827
c ₀ (%p)	0.070	0.640	0.388	1.840	0.103
c _{F,e.e.} (%p)	0.070	0.618	0.390	1.805	0.089

e.e.: estado estacionario

Tabla 5-45.- Experimento LF-09. Curvas de rotura

t	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	Mesitileno
min	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
6	0.000	0.008	0.004	0.001	0.000	0.003
8	0.073	0.021	0.014	0.001	0.000	0.009
10	0.436	0.266	0.248	0.003	0.001	0.350
12	0.815	0.635	0.639	0.004	0.003	0.782
14	0.871	0.809	0.792	0.190	0.001	0.922
16	0.938	0.909	0.947	0.635	0.012	0.944
18	0.953	0.947	0.963	0.811	0.250	0.967
20	0.992	0.987	0.997	0.981	0.670	0.999
22.1	1.040	1.002	1.030	1.017	0.911	1.016
24	0.977	0.959	0.972	0.981	0.944	0.988
26	0.987	0.985	0.994	1.008	0.994	1.009
28	1.066	1.002	1.002	0.990	0.972	1.008
30	0.968	0.965	1.026	0.959	0.955	0.993
32	0.964	0.993	1.003	0.986	0.993	1.000
34.2	0.884	0.948	0.958	0.965	0.988	0.975
36.2	0.969	0.989	0.965	1.011	1.028	1.008
38	0.986	0.981	1.003	1.029	1.036	1.014
40.1	0.979	0.998	1.011	1.027	1.032	1.016
42	0.994	0.949	0.977	0.930	0.992	0.986
44	0.979	0.979	0.999	1.012	1.015	0.988
46	0.923	0.942	0.977	0.997	0.998	0.985
48.1	1.001	0.999	1.017	1.032	1.029	1.009
50.2	1.049	1.024	1.032	1.035	1.028	1.026
52	1.020	1.027	1.024	1.046	1.048	1.030
60	1.000	1.000	1.054	1.019	1.020	1.000

Tabla 5-46.- Experimento LF-09. Parámetros característicos.

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.158	0.142	0.144	0.152	0.159	0.112	0.169
Pte.	% peso min ⁻¹	0.011	0.091	0.056	0.280	0.016	0.341	0.085
t _R ²	min	7.0	7.5	7.5	12.2	15.7	8.2	7.5
t _F	min	60	60	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.001	0.043	0.012	0.396	0.039	0.49	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.007	0.371	0.10	3.38	0.337	4.20	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.41	0.040	0.45	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	3.48	0.340	3.82	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	100	100	91	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	7.5
t _{RES}	min	10.9
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.8
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.7
t _c M-C12	min	135
T _{lecho}	°C	175

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	82.7	91.1
S ₂ ²	%	8.2	8.9
total		90.9	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-47.- Experimento LF-10. Curvas de rotura

t	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃
min	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
6	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
12	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
14	0.033	0.029	0.044	0.001	0.000
16	0.206	0.180	0.209	0.009	0.000
18	0.575	0.461	0.477	0.044	0.000
20	0.564	0.564	0.678	0.179	0.004
22	0.806	0.785	0.798	0.350	0.037
24	0.808	0.901	0.868	0.490	0.134
26	0.730	0.917	0.900	0.608	0.301
28	0.900	0.896	0.932	0.720	0.494
30	0.779	0.978	0.969	0.817	0.658
32	0.881	0.926	1.006	0.864	0.741
34	1.092	0.815	0.836	0.983	0.812
36	1.048	0.851	0.829	0.964	0.805
38	0.949	1.052	1.016	0.937	0.843
40	0.818	0.855	0.974	0.950	0.887
42.3	0.627	0.948	0.982	0.968	0.925
44	1.010	1.012	1.022	0.999	0.957
46	0.955	0.992	0.996	0.967	0.916
48	0.809	0.909	0.977	0.962	0.906
50	0.868	0.921	1.000	0.970	0.915
52	0.967	0.925	1.000	0.988	0.945
60	1.000	1.054	1.032	1.001	0.959

Tabla 5-48.- Experimento LF-10. Parámetros característicos.

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁ ¹	MM-C ₁₂ ¹	n-C ₁₃	TOTAL
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.099	0.091	0.100	0.047	0.089	0.072
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0069	0.0582	0.0388	0.0865	0.0092	0.219
t _R ²	min	13.4	13.4	13.4	17.4	21.4	13.4
t _F	min	60	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.007	0.026	0.00	0.35	0.035	0.40
Q _{ads}	g/100 g _z	0.080	0.33	0.00	4.33	0.43	5.17
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.21	0.024	0.24
Q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	2.61	0.29	2.90
GS	%	0.0	0.0	-	60	68	56

¹ Asumiendo en el pico de CG (3 Et-C₁₁+2 M-C₁₂), no resuelto, la relación (3 Et-C₁₁)/(2 M-C₁₂) = 2.14/3.76 g/g

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	13.4
t _{RES}	min	19.1
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	4.2
M _z	g	8.11
m _{TOT}	g min ⁻¹	2.9
t _{C M-C12}	min	153
T _{lecho}	°C	175

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	85.2	89.9
S ₂ ²	%	8.4	10.1
total		93.6	100

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-49.- Experimento LF-11. Curvas de rotura.

t	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃
min	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀	c/c ₀
6.2	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
12	0.011	0.009	0.024	0.001	0.000
14.1	0.146	0.084	0.174	0.009	0.000
16	0.539	0.356	0.444	0.026	0.000
18	0.820	0.686	0.696	0.048	0.001
20.1	1.071	0.885	0.819	0.079	0.001
22	0.841	0.836	0.845	0.259	0.007
24.1	1.046	0.832	0.911	0.520	0.056
26	1.013	1.046	1.025	0.803	0.174
28	1.079	0.932	0.967	0.851	0.311
30	1.100	0.991	0.963	0.854	0.429
32	0.823	0.948	0.994	0.895	0.566
34	1.134	1.033	1.013	0.920	0.676
36	0.841	0.975	0.980	0.923	0.765
38	0.898	0.995	1.012	0.983	0.889
40	0.971	1.060	1.063	1.052	1.001
42	0.867	0.816	1.047	1.073	1.055
44	0.990	1.021	1.083	1.081	1.077
46	0.904	0.947	1.017	1.015	1.002
48	0.871	0.930	1.041	1.007	0.981
50	0.943	1.000	0.993	0.944	0.913
52	1.117	0.992	0.980	0.932	0.900
54	0.995	0.991	0.984	0.968	0.950
56	0.955	1.033	1.034	1.034	1.039
58	1.153	1.014	1.013	0.993	1.062
60	0.791	0.816	1.044	1.031	1.116
62	1.000	1.017	1.028	1.023	1.030

Tabla 5-50.- Experimento LF-11. Parámetros característicos.

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁ ¹	MM-C ₁₂ ¹	n-C ₁₃	TOTAL
c ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.172	0.140	0.134	0.131	0.063	0.069
Pte.	% peso min ⁻¹	0.012	0.090	0.052	0.241	0.0065	0.210
t _R ²	min	11.9	12.5	11.9	16.4	22.8	11.9
t _F	min	62	62	62	62	62	62
m _{ads}	g	0.0008	0.0093	0.000	0.396	0.044	0.450
q _{ads}	g/100 g _z	0.0101	0.114	0.000	4.88	0.539	5.55
m _{rot}	g	0.0000	0.011	0.000	0.23	0.031	0.27
q _{rot}	g/100 g _z	0.0000	0.132	0.00	2.85	0.39	3.37
GS	%	0.00	100	-	58	72	61

¹ Asumiendo en el pico de CG (3 Et-C₁₁+2 M-C₁₂), no resuelto, (3 Et-C₁₁)/(2 M-C₁₂) = 2.14/3.76 g/g

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	11.9
t _{RES}	min	16.7
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	4.0
M _z	g	8.11
m _{TOT}	g min ⁻¹	2.8
t _{c M-C12}	min	158
T _{lecho}	°C	175

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	88.2	84.6
S ₂ ²	%	9.7	11.5
total		97.9	96.1

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + M-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-51.- Experimento LF-12. Curvas de rotura.

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀	Mesitileno c/c ₀
6	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
9	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
11	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
13.2	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002
14	0.005	0.006	0.011	0.002	0.000	0.012
15	0.027	0.019	0.041	0.006	0.000	0.054
16	0.127	0.085	0.130	0.008	0.000	0.136
17	0.224	0.210	0.230	0.014	0.001	0.259
18	0.381	0.325	0.346	0.022	0.000	0.399
19	0.611	0.459	0.464	0.031	0.001	0.530
20	0.648	0.555	0.554	0.038	0.001	0.636
22	0.613	0.658	0.638	0.046	0.001	0.743
24	0.606	0.625	0.674	0.052	0.002	0.796
26	0.915	0.871	0.789	0.072	0.001	0.846
28	0.748	0.848	0.806	0.097	0.001	0.868
30.2	0.952	0.877	0.798	0.169	0.002	0.898
32.3	0.879	0.952	0.834	0.285	0.009	0.906
34	0.789	0.709	0.892	0.523	0.075	0.925
36	0.915	1.017	0.927	0.678	0.215	0.929
38	0.989	0.759	0.758	0.820	0.378	0.939
40.1	0.790	0.812	0.407	0.904	0.483	0.942
42.1	0.880	0.789	0.578	0.924	0.582	0.940
44	0.764	0.869	0.769	0.902	0.492	0.942
46	1.945	1.598	1.431	1.468	1.220	0.990
48	0.890	0.960	0.977	0.925	0.813	0.996
50	0.908	1.140	1.035	0.981	0.907	1.009
52.2	1.009	1.006	1.009	0.988	0.947	1.006
54.3	1.257	1.095	1.011	0.972	0.944	0.992
56	0.803	0.962	0.986	0.950	0.932	0.992
58	1.211	1.085	1.014	0.945	0.915	0.978
60	1.023	0.967	1.075	1.001	1.010	1.004
62	0.914	1.106	1.031	0.984	-	1.003

Tabla 5-52.- Experimento LF-12. Parámetros característicos.

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁ ¹	MM-C ₁₂ ¹	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ⁴
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.134	0.094	0.094	0.107	0.050	0.047	0.130
Pte.	% peso min ⁻¹	0.009	0.060	0.036	0.197	0.005	0.143	0.065
t _R ²	min	15.0	15.0	15.0	19.0	33.0	14.3	15.0
t _F	min	60	60	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.0011	0.0071	0.010	0.53	0.05	0.59	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.01	0.09	0.12	6.5	0.58	7.3	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.17	0.042	0.21	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	2.0	0.51	2.6	-
GS	%	0.00	0.0	0.0	31	89	35	-

¹ Asumiendo en el pico de CG (3 Et-C₁₁+2 M-C₁₂), no resuelto, (3 Et-C₁₁)/(2 M-C₁₂) = 2.14/3.76 g/g

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

⁴ Mesitileno

Variables de operación

t _{muerto}	min	15.0
t _{RES}	min	21.4
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	3.25
M _z	g	8.11
m _{TOT}	g min ⁻¹	2.2
t _c M-C12	min	196
T _{lecho}	°C	175

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	90.8	79.9
S ₂ ²	%	8.0	20.1
total		98.8	100

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + M-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 % peso

Tabla 5-53.- Experimento LF-13. Curvas de salida de las etapas de lavado y desorción.

t min	DM-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso
1	0.000	0.002	0.000
6	0.144	0.007	0.000
10.5	0.428	0.375	0.000
14	0.105	0.454	0.001
18	0.033	0.303	0.001
22	0.017	0.218	0.002
26	0.013	0.191	0.002
30	0.012	0.187	0.004
34.1	0.008	0.139	0.004
38	0.006	0.098	0.003
42.3	0.005	0.093	0.004
46	0.004	0.067	0.004
50	0.004	0.057	0.004
51	0.004	0.054	0.005
57	0.002	0.037	0.005
58	0.003	0.035	0.005
59	0.003	0.037	0.006
60	0.022	0.198	0.058
61	0.022	0.185	0.073
62	0.015	0.081	0.044
63	0.011	0.046	0.030
64.3	0.007	0.027	0.024
65	0.006	0.024	0.022
66	0.003	0.018	0.020
67	0.004	0.020	0.024
68	0.002	0.011	0.016
69	0.003	0.015	0.016
70	0.002	0.011	0.011
71	0.001	0.009	0.008
72	0.001	0.008	0.006
73	0.001	0.007	0.005
74	0.001	0.002	0.004
75	0.000	0.002	0.003
76	0.000	0.001	0.002
78	0.000	0.001	0.001
80	0.000	0.002	0.001
82	0.000	0.001	0.000
84	0.000	0.001	0.000
86	0.000	0.001	0.000
88	0.000	0.001	0.000
90	0.000	0.001	0.000
92	0.000	0.001	0.000

Tabla 5-54.- Experimento LF-13. Parámetros característicos.

Parámetro		DM-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL
C ₀	% peso	0.640	1.84	0.103	2.58
m ₀	g	0.080	0.230	0.013	0.323
m _{des}	g	0.006	0.059	0.011	0.076
m _{lav}	g	0.062	0.135	0.000	0.197
Q ₀	g/100 g _z	0.68	1.96	0.11	2.76
Q _{des}	g/100 g _z	0.05	0.51	0.09	0.65
Q _{lav}	g/100 g _z	0.53	1.15	0.00	1.68
Q _{ret}	g/100 g _z	0.11	0.31	0.02	0.43
lavado	%	78	59	0	61
desorbido	%	6.9	26	85	23
retenido	%	16	16	15	16
alimentado	%	100	100	100	100
R	%	31	62	85	60
<i>Lavado</i>					
μ_{lav}	min	12.6	23.1	-	20.5
σ_{lav}	min ²	53	133	-	137
S _{lav}	min	7.3	11.5	-	11.7
V _{lav}	g/100 g _z min ⁻¹	0.14	0.26	-	0.34
<i>Desorción</i>					
μ_{des}	min	61.0	59.0	64.9	62.4
σ_{des}	min ²	399	12.4	14.7	9.6
S _{des}	min	20.0	3.5	3.8	3.1
V _{des}	g/100 g _z min ⁻¹	0.002	0.070	0.031	0.12
t _{ads}	min	3.0	Q _{v ads}	cm ³ min ⁻¹	5.8
t _{muerto}	min	10.7	Q _{v des}	cm ³ min ⁻¹	5.8
M _z	g	11.7			

Tabla 5-55.- Experimento LF-14. Curvas de salida de las etapas de lavado y desorción.

t min	DM-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso
1	0.000	0.000	0.000
4	0.000	0.000	0.000
8	0.210	0.034	0.000
12	0.114	0.019	0.000
16	0.031	0.015	0.000
20	0.017	0.126	0.000
24	0.010	0.136	0.000
28	0.005	0.118	0.000
32	0.005	0.106	0.000
36	0.004	0.093	0.000
40	0.003	0.073	0.000
41	0.003	0.050	0.000
43	0.003	0.062	0.000
46	0.002	0.053	0.000
48	0.002	0.046	0.000
50	0.023	0.393	0.000
52	0.020	0.234	0.013
54	0.007	0.125	0.050
56	0.002	0.067	0.043
58	0.001	0.021	0.020
60	0.001	0.008	0.007
62	0.001	0.004	0.002
64	0.001	0.003	0.001
66	0.000	0.002	0.000
68	0.000	0.002	0.000
70.1	0.000	0.002	0.000
72.1	0.000	0.002	0.000
74	0.000	0.001	0.000
76	0.000	0.002	0.000
78	0.000	0.001	0.000
80	0.000	0.001	0.000
82	0.000	0.001	0.000
84	0.000	0.001	0.000
86	0.000	0.000	0.000
88	0.000	0.000	0.000
90.1	0.000	0.000	0.000
92	0.000	0.001	0.000
94	0.000	0.001	0.000
96	0.000	0.001	0.000
98	0.000	0.000	0.000

Tabla 5-56.- Experimento LF-14. Parámetros característicos.

Parámetro		DM-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL
C ₀	% peso	0.640	1.84	0.103	2.58
m ₀	g	0.080	0.230	0.013	0.323
m _{des}	g	0.006	0.059	0.011	0.076
m _{lav}	g	0.062	0.135	0.000	0.197
Q ₀	g/100 g _z	0.68	1.96	0.11	2.76
Q _{des}	g/100 g _z	0.05	0.51	0.09	0.65
Q _{lav}	g/100 g _z	0.53	1.15	0.00	1.68
Q _{ret}	g/100 g _z	0.11	0.31	0.02	0.43
lavado	%	78	59	0	61
desorbido	%	6.9	26	85	23
retenido	%	16	16	15	16
alimentado	%	100	100	100	100
R	%	31	62	85	60
<i>Lavado</i>					
μ _{lav}	min	10.4	27.2	-	20.2
σ _{lav}	min ²	32	90	-	135
S _{lav}	min	5.69	9.49	-	11.60
V _{lav}	g/100 g _z min ⁻¹	0.14	0.12	-	0.17
<i>Desorción</i>					
μ _{des}	min	51.0	51.6	55.1	52.8
σ _{des}	min ²	356	5.48	5.10	7.95
S _{des}	min	18.9	2.3	2.3	2.8
V _{des}	g/100 g _z min ⁻¹	0.002	0.26	0.04	0.26
t _{ads}	min	3.0	Q _{v ads}	cm ³ min ⁻¹	6.0
t _{muerto}	min	10.7	Q _{v des}	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7			

Tabla 5-57.- Experimento LF-15. Curvas de salida de las etapas de lavado y desorción.

t min	DM-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso
1	0.000	0.002	0.000
6	0.010	0.004	0.000
10	0.220	0.057	0.000
14	0.274	0.258	0.001
18	0.098	0.178	0.002
22	0.039	0.109	0.002
26.5	0.030	0.119	0.002
30	0.015	0.096	0.002
34	0.009	0.071	0.002
38	0.006	0.073	0.002
42	0.008	0.085	0.003
46	0.004	0.059	0.002
50	0.005	0.057	0.002
51	0.004	0.059	0.002
57	0.005	0.072	0.003
58.3	0.005	0.071	0.003
59	0.005	0.074	0.003
60	0.003	0.051	0.002
61	0.003	0.051	0.002
62	0.003	0.050	0.002
63	0.003	0.050	0.002
64.3	0.003	0.048	0.002
65	0.004	0.062	0.003
66	0.009	0.146	0.009
67	0.030	0.412	0.025
68	0.029	0.471	0.030
69.1	0.052	1.051	0.078
70	0.054	1.250	0.153
71	0.023	0.587	0.101
72	0.009	0.195	0.054
73	0.007	0.131	0.053
74	0.004	0.063	0.029
75	0.005	0.065	0.032
76	0.002	0.023	0.010
77	0.002	0.015	0.006
78	0.009	0.037	0.012
80	0.002	0.007	0.002
82	0.007	0.005	0.001
84	0.004	0.016	0.002
86	0.000	0.003	0.000
88	0.000	0.003	0.000
90	0.000	0.000	0.000
92	0.000	0.002	0.000

Tabla 5-58.- Experimento LF-15. Parámetros característicos.

Parámetro		DM-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL
C ₀	% peso	0.640	1.84	0.103	2.58
m ₀	g	0.090	0.260	0.015	0.364
m _{des}	g	0.008	0.097	0.014	0.118
m _{lav}	g	0.063	0.127	0.000	0.190
Q ₀	g/100 g _z	1.17	3.37	0.19	4.73
Q _{lav}	g/100 g _z	0.82	1.64	0.00	2.47
Q _{des}	g/100 g _z	0.10	1.25	0.19	1.54
Q _{ret}	g/100 g _z	0.25	0.47	0.00	0.73
lavado	%	70.0	48.8	0.0	52
desorbido	%	8.3	37.2	98.8	33
retenido	%	21.7	14.0	1.2	15
alimentado	%	100	100	100	100
R	%	28	73	99	68
<i>Lavado</i>					
μ _{lav}	min	16.3	29.9	-	25.3
σ _{lav}	min ²	81	235	-	226
S _{lav}	min	9.0	15.3	-	15.0
V _{lav}	g/100 g _z min ⁻¹	0.12	0.12	-	0.20
<i>Desorción</i>					
μ _{des}	min	71.8	69.0	70.9	69.4
σ _{des}	min ²	29.0	3.2	6.1	3.7
S _{des}	min	5.4	1.8	2.5	1.9
V _{des}	g/100 g _z min ⁻¹	0.015	0.71	0.069	0.78
t _{ads}	min	5.2	Q _{v ads}	cm ³ min ⁻¹	3.94
t _{muerto}	min	11.6	Q _{v des}	cm ³ min ⁻¹	3.40
M _z	g	7.7			

Tabla 5-59.- Experimento LF-16. Curvas de salida de las etapas de lavado y desorción.

t min	DM-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso
1	0.000	0.000	0.000
7	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.000	0.000
14	0.116	0.021	0.000
18	0.246	0.047	0.000
22.2	0.063	0.035	0.000
26.3	0.022	0.012	0.000
30	0.009	0.005	0.000
34	0.004	0.005	0.000
38.2	0.001	0.004	0.000
42	0.001	0.004	0.000
46	0.000	0.004	0.000
50.3	0.001	0.004	0.000
51.2	0.000	0.004	0.000
57	0.000	0.004	0.000
58	0.001	0.004	0.000
59	0.001	0.004	0.000
60	0.001	0.004	0.000
61	0.001	0.004	0.000
62	0.000	0.004	0.000
63	0.000	0.004	0.000
64	0.000	0.004	0.000
65	0.000	0.004	0.000
66.1	0.002	0.022	0.000
67	0.001	0.197	0.000
68	0.018	0.503	0.000
69	0.010	0.571	0.001
70	0.015	0.990	0.005
71	0.013	0.921	0.024
72	0.005	0.736	0.040
73	0.005	0.461	0.043
74	0.003	0.304	0.035
75	0.012	0.314	0.032
76	0.008	0.137	0.024
77	0.005	0.135	0.019
78.1	0.003	0.142	0.025
80	0.001	0.081	0.022
82	0.001	0.031	0.011
84.2	0.000	0.000	0.000
86	0.001	0.020	0.007
88	0.000	0.013	0.005
90.1	0.000	0.010	0.005
92	0.000	0.008	0.005
94.3	0.000	0.005	0.004
96	0.000	0.004	0.003
100	0.000	0.000	0.000
104.3	0.000	0.002	0.001
108	0.000	0.002	0.001

Tabla 5-60.- Experimento LF-16. Parámetros característicos.

Parámetro		DM-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL
C ₀	% peso	0.640	1.84	0.103	2.58
m ₀	g	0.068	0.194	0.011	0.273
m _{des}	g	0.003	0.153	0.010	0.166
m _{lav}	g	0.048	0.016	0.000	0.064
Q ₀	g/100 g _z	0.88	2.52	0.14	3.54
Q _{lav}	g/100 g _z	0.62	0.21	0.00	0.83
Q _{des}	g/100 g _z	0.04	1.99	0.13	2.15
Q _{ret}	g/100 g _z	0.22	0.33	0.01	0.56
lavado	%	70.9	8.2	0.0	23
desorbido	%	4.1	78.8	91.5	61
retenido	%	25.0	12.9	8.5	16
alimentado	%	100	100	100	100
R	%	14	86	92	79
<i>Lavado</i>					
μ _{lav}	min	18.7	25.3	-	20.7
σ _{lav}	min ²	31.3	164	-	81.5
S _{lav}	min	5.6	13	-	9.0
V _{lav}	g/100 g _z min ⁻¹	0.12	0.017	-	0.10
<i>Desorción</i>					
μ _{des}	min	71.7	71.7	77.8	72.0
σ _{des}	min ²	13.6	8.9	38.6	10.0
S _{des}	min	3.7	3.0	6.2	3.2
V _{des}	g/100 g _z min ⁻¹	0.009	0.62	0.021	0.63
t _{ads}	min	3.9	Q _{v ads}	cm ³ min ⁻¹	3.90
t _{muerto}	min	11	Q _{v des}	cm ³ min ⁻¹	3.90
M _z	g	7.7			

Tabla 5-61.- Experimento LF-17. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.000	0.011	0.006	0.001	0.001	0.000
6	0.000	0.004	0.005	0.000	0.001	0.000
8	0.000	0.001	0.003	0.000	0.000	0.000
10	0.064	0.029	0.060	0.000	0.000	0.030
12	0.465	0.364	0.454	0.009	0.001	0.390
14	0.803	0.742	0.749	0.071	0.000	0.727
16	0.904	0.902	0.887	0.370	0.022	0.893
18	0.931	0.946	0.924	0.412	0.155	0.938
20	0.969	0.979	0.947	0.512	0.371	0.967
22	0.990	0.940	0.968	0.677	0.584	0.983
24	0.966	0.966	0.944	0.759	0.726	0.963
26	0.999	1.003	0.983	0.778	0.846	0.991
28	0.979	0.971	0.942	0.773	0.844	0.975
30	0.979	0.931	0.949	0.812	0.837	0.982
32	0.986	0.988	0.968	0.875	0.847	0.975
34	0.940	0.963	0.931	0.872	0.836	0.966
36	0.963	0.970	0.948	0.906	0.882	0.973
38	0.999	0.984	1.004	0.923	0.894	0.990
40	0.999	0.987	1.006	0.930	0.887	0.988
42	0.978	0.977	0.954	0.923	0.865	0.975
50	1.086	1.082	1.043	1.058	0.999	1.027
c ₀ , %peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	0.50

Tabla 5-62.- Experimento LF-17. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000
6	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
8	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.025
14	0.000	0.278	0.198	0.000	0.060
16	0.809	0.934	0.746	0.000	0.151
18	1.106	1.112	1.008	0.001	-
20	1.119	1.103	1.068	0.614	-
22	1.070	1.057	1.051	0.816	0.188
24	1.013	1.003	1.006	0.909	0.309
26	1.013	1.010	1.014	1.008	0.437
28	0.948	0.960	0.959	0.976	0.505
30	0.955	0.961	0.955	0.935	0.582
32	0.984	0.990	0.976	0.937	0.640
34	0.973	0.973	0.960	0.925	0.655
36	0.971	0.974	0.973	0.935	0.733
38	0.955	0.971	0.963	0.953	0.776
40	0.953	0.969	0.961	0.939	0.809
42	0.958	0.967	0.957	0.921	0.807
50	1.047	1.057	1.056	1.019	1.000
c ₀ , %peso	0.125	0.183	0.386	0.548	0.602

Tabla 5-63.- Experimento LF-18. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.000	0.032	0.013	0.001	0.008	0.000
6	0.000	0.010	0.007	0.000	0.001	0.000
8	0.022	0.005	0.003	0.000	0.001	0.000
10	0.079	0.030	0.046	0.000	0.000	0.034
12	0.513	0.265	0.293	0.007	0.001	0.387
14.6	0.828	0.839	0.629	0.097	0.000	0.826
16	0.907	0.953	0.901	0.304	0.006	0.926
18	0.932	0.971	1.022	0.424	0.084	0.963
20	0.964	0.979	0.969	0.445	0.267	0.969
22	0.966	0.995	1.041	0.647	0.535	0.990
24	0.978	1.004	1.027	0.779	0.756	1.008
26	0.950	0.977	0.989	0.799	0.820	0.998
28	0.938	0.964	0.942	0.748	0.822	0.985
30	0.988	1.019	0.947	0.856	0.849	0.990
32.1	0.980	0.971	0.929	0.866	0.854	0.984
34.1	1.025	0.967	0.911	0.755	0.864	0.980
36	0.963	0.969	0.981	0.902	0.900	1.005
38	1.031	0.961	1.018	0.942	0.928	1.021
40	0.968	0.984	0.995	0.921	0.885	1.008
42	1.058	0.964	0.932	0.928	0.891	0.995
50	1.030	0.990	0.972	0.962	0.918	1.010
c ₀ , %peso	0.069	0.635	0.385	1.82	0.102	0.50

Tabla 5-64.- Experimento LF-18. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.000	0.004	0.001	0.001	0.000
6	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
8	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
12	0.000	0.001	0.003	0.000	0.017
14.6	0.122	0.269	0.180	0.000	0.065
16	0.683	0.881	0.622	0.000	0.101
18	1.163	1.208	1.038	0.000	-
20	1.187	1.166	1.150	0.001	-
22	1.150	1.110	1.155	0.767	-
24	1.060	1.045	1.090	0.971	0.291
26	0.972	0.975	1.007	1.078	0.346
28	0.944	0.953	0.970	1.005	0.301
30	0.988	0.997	1.002	0.988	0.571
32.1	0.988	0.987	0.995	0.976	0.617
34.1	0.965	0.959	0.977	0.950	0.698
36	0.955	0.958	0.981	0.995	0.735
38	0.978	0.982	1.008	0.999	0.811
40	0.970	0.971	0.986	0.962	0.800
42	0.985	0.980	0.998	0.952	0.814
50	0.980	0.983	0.995	0.967	0.897
c ₀ , %peso	0.123	0.181	0.381	0.541	0.594

Tabla 5-65.- Experimento LF-19. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.016	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001
6	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
8	0.004	0.002	0.002	0.000	0.000	0.000
10.1	0.089	0.035	0.053	0.000	0.000	0.035
12	0.512	0.312	0.340	0.009	0.000	0.440
14	0.774	0.790	0.575	0.026	0.000	0.789
16.1	0.876	0.931	0.908	0.288	0.000	0.913
18	0.893	0.977	1.038	0.508	0.048	0.941
20	0.923	1.032	1.066	0.569	0.288	0.974
22	0.921	1.020	1.007	0.560	0.611	0.968
24	0.970	1.029	0.995	0.742	0.781	0.976
26	0.940	1.032	1.014	0.807	0.826	0.975
28	0.944	1.002	0.967	0.754	0.843	0.972
30	0.894	0.968	0.941	0.757	0.861	0.963
32	0.940	0.996	0.959	0.899	0.915	0.978
34	0.888	1.008	0.954	0.872	0.898	0.982
36	0.952	1.023	0.981	0.930	0.899	0.994
38.1	0.980	0.985	0.975	0.933	0.884	0.996
40	0.916	0.991	0.996	0.937	0.895	0.977
42	0.998	1.037	1.019	0.983	0.952	1.009
50	0.927	0.967	1.022	0.988	0.932	1.001
<i>c₀, %peso</i>	<i>0.069</i>	<i>0.634</i>	<i>0.384</i>	<i>1.82</i>	<i>0.102</i>	<i>0.50</i>

Tabla 5-66.- Experimento LF-19. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
6	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
8	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
10.1	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000
12	0.000	0.001	0.001	0.000	0.023
14	0.000	0.065	0.000	0.000	0.055
16.1	0.681	0.941	0.561	0.000	0.071
18	1.286	1.320	1.090	0.000	0.143
20	1.360	1.301	1.292	0.001	0.363
22	1.163	1.135	1.178	0.815	0.000
24	1.058	1.062	1.085	1.025	0.262
26	1.025	1.040	1.028	1.059	0.336
28	1.020	1.030	1.008	1.051	0.416
30	0.988	0.992	0.985	0.999	0.568
32	0.993	0.999	0.996	1.059	0.628
34	0.972	0.994	0.975	0.995	0.621
36	1.000	1.016	0.997	1.003	0.750
38.1	1.016	1.025	0.998	0.990	0.760
40	1.002	1.008	0.997	0.964	0.803
42	1.016	1.015	1.020	1.006	0.881
50	1.028	1.030	1.019	0.973	0.914
<i>c₀, %peso</i>	<i>0.123</i>	<i>0.181</i>	<i>0.381</i>	<i>0.541</i>	<i>0.594</i>

Tabla 5-67.- Experimento LF-20. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.000	0.011	0.004	0.000	0.001	0.000
6	0.000	0.007	0.004	0.000	0.001	0.000
8	0.000	0.006	0.003	0.000	0.001	0.000
10.5	0.162	0.067	0.101	0.001	0.001	0.089
12	0.440	0.333	0.321	0.000	0.001	0.400
14	0.774	0.745	0.581	0.028	0.002	0.756
16	0.862	0.890	0.923	0.293	0.002	0.888
18	0.936	0.949	1.034	0.438	0.043	0.941
20.2	0.984	0.971	1.023	0.602	0.332	0.961
22	0.940	0.968	1.002	0.684	0.569	0.974
24.1	0.962	0.977	0.994	0.747	0.724	0.978
26.1	0.952	0.976	0.991	0.801	0.820	0.981
28.2	0.952	0.956	0.979	0.813	0.861	0.987
30	0.944	0.971	0.990	0.799	0.880	1.007
32	0.982	0.977	0.992	0.867	0.846	0.993
34	0.980	0.968	0.998	0.888	0.845	0.995
36	0.999	1.009	1.019	0.927	0.876	1.011
38	0.973	0.982	1.023	0.927	0.897	1.003
40.1	0.997	0.974	1.031	0.941	0.906	1.000
42	0.980	0.988	0.996	0.841	0.888	1.001
50	1.010	1.014	1.025	0.995	0.953	1.022
52	1.009	0.998	1.015	0.998	0.929	1.000
60	0.989	0.995	1.020	0.998	0.972	1.009
<i>c₀, %peso</i>	<i>0.071</i>	<i>0.652</i>	<i>0.395</i>	<i>1.87</i>	<i>0.105</i>	<i>0.50</i>

Tabla 5-68.- Experimento LF-20. Test de reproducibilidad. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
6	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000
8	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000
10.5	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001
12	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
14	0.000	0.117	0.073	0.001	0.001
16	0.753	0.954	0.668	0.001	0.041
18	1.201	1.210	1.074	0.001	0.080
20.2	1.158	1.127	1.110	0.625	0.119
22	1.070	1.053	1.048	0.814	0.158
24.1	1.027	1.018	1.005	1.038	0.212
26.1	1.016	1.007	0.995	1.042	0.382
28.2	0.979	0.971	0.964	1.049	0.440
30	0.973	0.981	0.966	1.049	0.628
32	0.960	0.968	0.949	0.978	0.665
34	0.988	0.990	0.965	0.973	0.702
36	1.029	1.024	1.001	0.989	0.767
38	0.986	0.975	0.976	0.983	0.813
40.1	0.967	0.977	0.963	0.992	0.853
42	0.964	0.973	0.959	0.965	0.873
50	0.994	0.998	0.991	1.032	0.948
52	0.988	0.992	0.973	0.985	0.984
60	0.995	0.992	0.990	0.982	1.016
<i>c₀, %peso</i>	<i>0.127</i>	<i>0.187</i>	<i>0.394</i>	<i>0.558</i>	<i>0.613</i>

Tabla 5-69.- Reproducibilidad del ensayo de adsorción hasta saturación (exp. LF-17 a LF-20). Tamiz: Z11-3. Parámetros a rotura y a saturación (capacidad y selectividad de adsorción).

Nº de orden	n-C ₁₃ q _{n-C13} g/100 g _z	MM-C ₁₂						TOTAL Q _{ads/T} g/100 g _z	Selectividad S ₁ ¹ % S ₂ ² %	
		Q _{3M-C12} g/100 g _z	Q _{4M-C12} g/100 g _z	Q _{5M-C12} g/100 g _z	Q _{6M-C12} g/100 g _z	Q _{6M-C16} g/100 g _z	MM-C _{12,T} g/100 g _z			
LF-17	0.390	0.0761	0.0510	0.241	1.52	3.33	5.22	5.61	93.1	6.95
LF-18	0.428	0.0831	0.0977	0.259	1.76	3.68	5.88	6.57	91.1	6.62
LF-19	0.375	0.0032	0.0000	0.114	1.48	3.40	4.99	5.38	93.0	6.98
LF-20	0.431	0.0740	0.0738	0.350	1.39	3.86	5.75	6.30	91.4	6.84
Media	0.406	0.059	0.056	0.241	1.54	3.57	5.46	5.97	92.1	6.85
s	0.0241	0.0325	0.0361	0.0841	0.134	0.215	0.367	0.49	0.910	0.140
Error (%) = ±	5.9	55	65	35	8.7	6.0	6.7	8.2	0.99	2.0

Parámetros a saturación

Parámetros a rotura

LF-17	0.241	0.087	0.128	0.385	1.13	0.494	2.23	2.47	73.1	26.9
LF-18	0.268	0.089	0.130	0.274	1.31	0.527	2.33	2.60	90.6	9.4
LF-19	0.289	0.130	0.192	0.404	1.51	0.546	2.78	3.07	88.4	11.6
LF-20	0.305	0.153	0.224	0.473	1.39	0.754	2.99	3.30	87.4	12.6
Media	0.276	0.115	0.168	0.384	1.34	0.580	2.58	2.86	88.8	11.2
s	0.0241	0.0280	0.0411	0.0715	0.136	0.102	0.316	0.34	0.67	0.67
Error (%) = ±	8.7	24	24	19	10	18	12	12	0.75	6.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-70.- Reproducibilidad del ensayo de adsorción hasta saturación (exp. LF-17 a LF-20). Tamiz: Z11-3. Otros parámetros (pendiente de la curva de rotura y grado de saturación)

No. exp.	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	n-C ₁₃	Pendiente de la curva de rotura (Pte., % p min ⁻¹)						Grado de saturación (GS, %)				
					MM-C ₁₂						Trazador	TOTAL	n-C ₁₃	MM-C ₁₂	TOTAL
					2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂	6M-C ₁₆					
LF-17	0.011	0.099	0.060	0.0097	0.030	0.0398	0.073	0.098	0.023	0.138	0.231	0.077	62	43	44
LF-18	0.010	0.099	0.055	0.0116	0.034	0.0489	0.088	0.116	0.024	0.111	0.274	0.076	63	40	40
LF-19	0.011	0.108	0.052	0.0097	0.034	0.0472	0.102	0.127	0.031	0.131	0.277	0.082	77	56	57
LF-20	0.011	0.108	0.057	0.0115	0.029	0.0458	0.083	0.097	0.039	0.131	0.266	0.083	71	52	52
Media	0.011	0.104	0.056	0.011	0.031	0.0454	0.0868	0.1094	0.0292	0.128	0.262	0.080	68	47	48
s	0.0002	0.0048	0.0028	0.00096	0.0021	0.0034	0.0104	0.0126	0.0062	0.0100	0.0184	0.003	6.3	6.6	6.9
Error (%) = ±	1.8	4.6	5.0	9.0	6.7	7.6	12	12	21	7.8	7.0	3.8	9.3	14	14

**Tabla 5-71.- Experimento LF-21. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.026	0.003	0.002	0.000	0.000	0.000
6	0.006	0.002	0.001	0.000	0.001	0.000
8.2	0.010	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
10	0.126	0.056	0.085	0.002	0.000	0.113
12	0.539	0.277	0.344	0.006	0.000	0.536
14	0.845	0.530	0.526	0.013	0.000	0.814
16	0.957	0.694	0.604	0.017	0.001	0.920
18	0.970	0.839	0.665	0.034	0.001	0.958
20	0.986	0.968	0.839	0.237	0.020	0.965
22	1.022	1.034	0.974	0.353	0.074	0.958
24	1.016	1.041	1.055	0.404	0.167	0.977
26	1.117	1.081	1.111	0.460	0.289	0.981
28	1.061	1.065	1.106	0.667	0.421	0.997
30	1.023	1.065	1.118	0.848	0.562	0.998
32	1.045	1.064	1.119	0.895	0.683	1.011
34	1.046	1.067	1.111	0.909	0.755	0.998
36	1.060	1.067	1.095	0.916	0.812	1.002
38	1.061	1.068	1.082	0.923	0.861	0.996
40	0.987	1.016	1.068	0.923	0.911	0.997
42	1.018	1.045	1.117	0.958	0.981	0.988
44	1.039	1.032	1.033	0.951	0.984	0.986
46	1.029	1.037	1.028	0.951	0.993	0.991
48	1.015	1.020	1.032	0.953	0.995	0.996
50.1	1.051	1.052	1.047	0.979	1.026	1.001
52	1.022	1.028	1.013	0.974	1.036	0.989
60	1.065	1.054	1.052	1.026	1.065	1.001
68	1.034	1.031	1.012	0.979	1.000	0.992
76	1.041	1.039	1.012	1.000	1.006	0.992

Tabla 5-72.- Experimento LF-21. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
6	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
8.2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.003	0.002	0.000	0.004
12	0.000	0.000	0.001	0.000	0.018
14	0.000	0.001	0.003	0.000	0.035
16	0.000	0.004	0.002	0.000	0.048
18	0.000	0.090	0.001	0.000	0.072
20	0.417	0.571	0.454	0.000	0.163
22	0.804	0.954	0.758	0.000	0.128
24	1.099	1.203	0.995	0.000	0.000
26	1.275	1.328	1.143	0.000	0.000
28	1.325	1.343	1.211	0.696	0.000
30	1.349	1.344	1.256	0.804	0.397
32	1.343	1.331	1.277	0.911	0.444
34	1.300	1.296	1.257	0.913	0.512
36	1.249	1.256	1.228	0.960	0.537
38	1.214	1.209	1.196	0.972	0.591
40	1.147	1.130	1.149	1.015	0.616
42	1.141	1.135	1.157	1.058	0.682
44	1.099	1.111	1.119	1.057	0.699
46	1.079	1.092	1.100	1.049	0.728
48	1.071	1.076	1.086	1.042	0.754
50.1	1.084	1.091	1.093	1.056	0.806
52	1.046	1.053	1.068	1.043	0.840
60	1.083	1.088	1.087	1.068	0.929
68	1.011	1.023	1.017	1.027	0.912
76	1.014	1.031	1.018	1.031	0.956

Tabla 5-73.- Experimento LF-21. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.159	0.104	0.075	0.074	0.066	0.059	0.157
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0111	0.067	0.029	0.136	0.007	0.179	0.079
t _R ²	min	8.5	8.5	8.5	16.9	20.3	9.5	8.5
t _F	min	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.005	1.032	0.070	1.11	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.0000	0.000	0.046	8.82	0.60	9.47	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.642	0.050	0.69	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	5.48	0.43	5.92	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	62	72	62	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	8.5
t _{RES}	min	12.8
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.2
t _c M-C ₁₂	min	153
T _{lecho}	°C	165

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	93.6	92.7
S ₂ ²	%	6.4	7.3
suma		100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-74.- Experimento LF-21. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.125	0.183	0.386	0.548	0.602
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.185	0.190	0.167	0.180	0.024
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0231	0.0348	0.0645	0.0986	0.0144
t _R ²	min	17.5	16.5	17.5	25.3	13.5
t _F	min	76	76	76	76	76
m _{ads}	g	0.00613	0.00000	0.032	0.320	0.600
q _{ads}	g/100 g _z	0.0524	0.0000	0.273	2.73	5.13
m _{rot}	g	0.047	0.061	0.144	0.38	0.12
q _{rot}	g/100 g _z	0.40	0.52	1.23	3.27	1.07
GS	%	761	-	452	120	21

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-75.- Experimento LF-22. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.025	0.003	0.001	0.001	0.000	0.001
6	0.004	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
8	0.008	0.002	0.001	0.001	0.000	0.001
10	0.020	0.012	0.043	0.000	0.001	0.021
12.3	0.504	0.302	0.331	0.008	0.000	0.431
14	0.799	0.731	0.526	0.025	0.000	0.739
16.1	0.872	0.925	0.834	0.211	0.001	0.898
18	0.939	1.005	1.074	0.510	0.078	0.968
20	0.967	1.021	1.083	0.707	0.402	1.000
22	0.942	0.997	1.008	0.735	0.703	0.992
24	1.049	1.013	1.010	0.824	0.883	0.999
26.2	0.949	0.986	0.999	0.842	0.946	0.984
28	1.001	0.992	0.970	0.879	0.984	0.988
30	0.982	1.012	0.987	0.929	1.029	1.014
32	0.987	1.006	0.984	0.931	0.992	1.009
34.1	0.980	0.979	0.984	0.908	0.939	0.996
36	0.965	0.985	0.953	0.918	0.929	0.994
38	0.997	1.017	1.043	0.890	1.007	1.030
40	0.983	0.997	0.969	0.966	0.985	1.019
42	1.033	1.024	0.997	0.993	1.005	1.022
44	1.017	1.020	1.034	0.986	0.981	1.011
46	1.006	1.012	0.990	0.975	0.957	1.008
48	0.974	1.000	1.016	0.924	0.977	1.011
50	1.035	1.047	1.021	1.034	1.041	1.039
52	0.958	0.971	0.950	0.966	0.966	0.993
60	1.000	1.029	1.050	1.034	1.036	1.004

Tabla 5-76.- Experimento LF-22. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
6	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
12.3	0.000	0.017	0.001	0.000	0.021
14	0.000	0.378	0.021	0.000	0.051
16.1	0.486	1.014	0.479	0.000	0.000
18	1.307	1.331	1.146	0.000	0.098
20	1.394	1.229	1.326	0.712	0.000
22	1.188	1.082	1.191	1.061	0.000
24	1.108	1.026	1.111	1.504	0.000
26.2	1.028	1.023	1.033	1.406	0.212
28	1.023	0.964	1.018	1.137	0.540
30	1.021	0.985	1.028	1.143	0.672
32	1.002	0.981	1.002	1.105	0.727
34.1	0.962	0.963	0.971	1.027	0.758
36	0.990	1.006	0.977	0.994	0.795
38	1.057	0.990	1.044	1.050	0.602
40	0.996	1.003	0.998	1.004	0.913
42	1.006	0.998	1.014	1.034	0.954
44	1.018	1.003	1.007	1.044	0.924
46	1.018	0.986	1.001	1.013	0.914
48	1.020	1.011	1.011	1.034	0.755
50	1.049	0.957	1.047	1.051	1.022
52	0.959	0.999	0.962	0.995	0.955
60	1.041	1.001	1.038	1.026	1.050

Tabla 5-77.- Experimento LF-22. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.163	0.174	0.128	0.122	0.141	0.100	0.158
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0113	0.111	0.050	0.224	0.015	0.304	0.079
t _R ²	min	9.2	9.2	9.2	13.4	16.6	9.9	9.2
t _F	min	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
m _{ads}	g	0.001	0.004	0.009	0.578	0.035	0.63	-
Q _{ads}	g/100 g _z	0.006	0.031	0.075	4.94	0.30	5.35	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.321	0.032	0.35	-
Q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	2.74	0.27	3.01	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	55	90	56	-

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	9.2
t _{RES}	min	12.8
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.2
t _c M-C ₁₂	min	153
T _{lecho}	°C	165

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	93.7	91.0
S ₂ ²	%	5.7	9.0
	suma	99.4	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-78.- Experimento LF-22. Parámetros característicos (monometilparafinas).

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.125	0.183	0.386	0.548	0.602
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.272	0.238	0.240	0.232	0.108
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0340	0.0436	0.0927	0.127	0.0650
t _R ²	min	13.4	11.6	13.4	17.4	12.6
t _F	min	50	50	50	50	50
m _{ads}	g	0.005	0.002	0.022	0.074	0.407
Q _{ads}	g/100 g _z	0.04	0.02	0.19	0.63	3.48
m _{rot}	g	0.022	0.018	0.067	0.19	0.08
Q _{rot}	g/100 g _z	0.19	0.16	0.58	1.59	0.73
GS	%	462	783	300	251	21

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-79.- Experimento LF-23. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.011	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
6	0.005	0.002	0.002	0.001	0.001	0.000
8.0	0.011	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000
10	0.046	0.024	0.058	0.001	0.001	0.043
12	0.537	0.360	0.461	0.010	0.000	0.444
14	0.867	0.707	0.833	0.017	0.001	0.827
16	0.979	0.830	0.932	0.022	0.000	0.938
18	1.001	0.870	0.958	0.024	0.001	0.970
20	1.041	0.976	0.985	0.069	0.001	0.980
22	1.030	1.019	1.000	0.291	0.101	0.989
24	1.031	1.031	1.001	0.797	0.324	0.986
26	1.034	1.035	0.994	0.869	0.456	0.987
28	1.036	1.031	0.988	0.884	0.520	0.992
30	1.059	1.062	1.024	0.927	0.587	1.003
32	1.031	1.055	1.021	0.927	0.640	1.003
34	1.033	1.026	1.003	0.936	0.701	1.003
36	1.017	1.011	0.976	0.911	0.728	0.979
40	1.051	1.034	0.987	0.938	0.801	0.984
42	0.981	1.010	1.026	0.920	0.808	0.983
44	1.004	0.996	0.968	0.920	0.828	0.981
46	1.008	1.003	0.978	0.932	0.870	0.981
48	1.066	1.059	1.018	0.983	0.942	1.009
50.0	1.079	1.008	0.997	0.949	0.925	0.971
52	1.072	1.049	1.020	0.967	0.938	1.001
68	1.029	1.028	0.989	0.981	1.033	0.984
76	1.008	1.004	0.967	0.956	1.006	0.980

**Tabla 5-80.- Experimento LF-23. Curvas de rotura
(monometilparafinas).**

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
8	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
10	0.000	0.001	0.000	0.000	0.003
12.0	0.000	0.000	0.002	0.000	0.027
14	0.000	0.001	0.002	0.000	0.050
16.0	0.000	0.010	0.005	0.000	0.059
18	0.000	0.022	0.000	0.000	0.065
20	0.000	0.176	0.151	0.000	0.109
22	0.724	0.847	0.777	0.000	0.000
24	1.023	1.067	1.007	0.833	0.571
26.0	1.117	1.136	1.076	0.892	0.655
28	1.155	1.173	1.102	0.887	0.678
30	1.200	1.218	1.154	0.950	0.694
32	1.183	1.196	1.142	0.948	0.717
34.0	1.168	1.176	1.128	0.958	0.747
36	1.123	1.130	1.086	0.925	0.749
40	1.153	1.161	1.118	0.970	0.759
42	1.112	1.113	1.087	0.965	0.751
44	1.097	1.100	1.069	0.958	0.773
46	1.085	1.093	1.071	0.967	0.808
48	1.146	1.151	1.128	1.017	0.862
50	1.104	1.115	1.085	1.005	0.810
52	1.119	1.125	1.100	0.991	0.858
68	1.062	1.059	1.066	0.999	0.983
76	1.029	1.029	1.032	1.018	0.980

Tabla 5-81.- Experimento LF-23. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.190	0.156	0.180	0.183	0.039	0.079	0.183
Pte.	% peso min ⁻¹	0.013	0.100	0.070	0.336	0.004	0.241	0.091
t _R ²	min	9.0	9.0	9.0	17.9	20.4	10.0	9.0
t _F	min	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0	76.0
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.000	0.870	0.074	0.94	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	7.43	0.63	8.06	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.680	0.049	0.73	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	5.81	0.42	6.23	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	78	66	77	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	9.0
t _{RES}	min	13.2
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.2
t _{c M-C12}	min	153
T _{lecho}	°C	165

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	92.2	93.3
S ₂ ²	%	7.8	6.7
	suma	100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + M-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-82.- Experimento LF-23. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.125	0.183	0.386	0.548	0.602
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.246	0.230	0.214	0.183	0.091
Pte.	% peso min ⁻¹	0.031	0.042	0.083	0.100	0.055
t _R ²	min	19.3	18.2	18.2	21.2	12.6
t _F	min	76	76	76	76	76
m _{ads}	g	0.015	0.014	0.056	0.260	0.437
q _{ads}	g/100 g _z	0.13	0.12	0.48	2.22	3.74
m _{rot}	g	0.053	0.070	0.148	0.28	0.09
q _{rot}	g/100 g _z	0.46	0.60	1.26	2.37	0.77
GS	%	353	490	263	107	21

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-83.- Experimento LF-24. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.000	0.006	0.004	0.001	0.001	0.000
6	0.000	0.005	0.001	0.001	0.001	0.000
8	0.000	0.008	0.003	0.002	0.000	0.001
10	0.081	0.044	0.028	0.001	0.001	0.018
12	0.463	0.345	0.305	0.007	0.002	0.365
14	0.813	0.760	0.636	0.048	0.004	0.779
16	0.967	0.934	0.917	0.299	0.012	0.944
18.1	1.065	1.015	1.038	0.464	0.103	1.002
22	0.959	0.997	0.995	0.585	0.471	1.012
24	1.040	0.983	0.965	0.580	0.545	0.999
26	1.100	1.033	1.015	0.613	0.614	1.021
28	1.017	1.032	1.025	0.807	0.680	1.022
30	1.163	1.066	1.032	0.858	0.738	1.020
32	1.030	1.012	0.990	0.866	0.776	1.019
34	1.028	1.052	1.039	0.910	0.808	1.044
36	1.003	0.993	0.981	0.896	0.760	1.013
38	1.016	1.025	1.010	0.908	0.782	1.022
40.3	0.995	0.992	0.980	0.910	0.803	0.997
42.1	1.052	1.011	0.993	0.941	0.851	1.014
44	1.018	0.968	0.951	0.896	0.811	0.986
46	0.985	0.976	0.952	0.906	0.807	0.993
48	0.977	0.980	0.964	0.913	0.806	0.984
50	1.039	1.036	1.018	0.981	0.871	1.022
52	0.974	0.982	0.999	0.955	0.868	1.004
60	1.000	1.018	1.001	0.991	0.899	0.994

**Tabla 5-84.- Experimento LF-24. Curvas de rotura
(monometilparafinas).**

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.000	0.002	0.000	0.000	0.003
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002
8	0.000	0.003	0.000	0.000	0.004
10	0.004	0.002	0.001	0.000	0.002
12	0.000	0.007	0.004	0.000	0.016
14	0.000	0.266	0.000	0.000	0.063
16	0.704	0.919	0.603	0.000	0.093
18.1	1.085	1.154	0.933	0.000	0.227
22	1.018	1.047	0.971	0.735	0.000
24	0.969	1.004	0.927	0.773	0.000
26	1.026	1.061	0.976	0.830	0.000
28	1.057	1.081	1.011	0.857	0.506
30	1.075	1.091	1.029	0.908	0.598
32	1.004	1.033	0.986	0.927	0.665
34	1.034	1.066	1.006	0.951	0.744
36	0.984	1.012	0.963	0.894	0.733
38	1.047	1.067	1.007	0.900	0.781
40.3	1.020	1.036	0.998	0.904	0.802
42.1	1.013	1.029	1.003	0.960	0.844
44	0.951	0.979	0.938	0.904	0.833
46	0.962	0.990	0.948	0.894	0.853
48	0.993	1.018	0.967	0.900	0.843
50	1.074	1.083	1.042	0.953	0.912
52	0.998	1.007	0.995	0.943	0.914
60	1.057	1.064	1.033	0.936	0.971

Tabla 5-85.- Experimento LF-24. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador
C ₀	% peso	0.070	0.640	0.388	1.84	0.103	3.04	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.169	0.182	0.166	0.045	0.051	0.088	0.185
Pte.	% peso min ⁻¹	0.012	0.116	0.064	0.083	0.005	0.268	0.093
t _R ²	min	9.3	9.3	9.3	13.0	16.2	9.8	9.3
t _F	min	60	60	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.000	0.003	0.012	0.803	0.042	0.86	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.002	0.027	0.104	6.87	0.36	7.36	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.283	0.030	0.31	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	2.42	0.25	2.67	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	35	70	36	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	9.3
t _{RES}	min	12.5
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.2
t _c M-C ₁₂	min	153
T _{lecho}	°C	165

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	94.7	90.5
S ₂ ²	%	5.0	9.5
	suma	99.6	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-86.- Experimento LF-24. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.125	0.183	0.386	0.548	0.602
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.194	0.257	0.168	0.167	0.035
Pte.	% peso min ⁻¹	0.024	0.047	0.065	0.092	0.021
t _R ²	min	11.4	11.5	13.4	17.4	12.5
t _F	min	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.0069	0.0003	0.060	0.238	0.426
q _{ads}	g/100 g _z	0.059	0.0027	0.51	2.04	3.64
m _{rot}	g	0.011	0.017	0.066	0.18	0.08
q _{rot}	g/100 g _z	0.09	0.14	0.56	1.57	0.68
GS	%	159	-	109	77	19

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-87.- Experimento LF-25. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.000	0.019	0.013	0.003	0.002	0.000
6	0.000	0.021	0.007	0.001	0.001	0.000
8	0.000	0.005	0.002	0.001	0.001	0.000
10	0.178	0.074	0.050	0.002	0.001	0.002
12	0.569	0.479	0.405	0.029	0.004	0.366
14	0.789	0.789	0.783	0.261	0.003	0.762
16	0.870	0.902	0.919	0.382	0.048	0.895
18	1.009	0.936	0.959	0.366	0.217	0.942
20	1.035	0.980	0.967	0.600	0.383	0.994
22	1.013	0.986	0.983	0.593	0.470	0.999
24	0.942	0.946	0.953	0.572	0.497	0.987
26	0.993	0.963	0.961	0.649	0.533	0.982
28	0.980	0.963	0.958	0.761	0.587	0.990
30	0.935	0.982	0.994	0.828	0.669	1.014
32	1.016	0.986	0.976	0.833	0.694	1.011
34	0.925	0.964	0.970	0.838	0.707	1.000
36	0.953	1.001	1.003	0.881	0.745	1.011
38	0.916	0.959	0.970	0.871	0.743	1.003
40	0.950	0.970	0.977	0.904	0.793	1.017
42	0.955	0.976	0.971	0.907	0.811	1.014
44	0.944	0.981	0.984	0.914	0.823	1.010
46	1.008	0.996	1.004	0.930	0.828	1.000
48	0.918	0.980	0.986	0.927	0.832	1.004
50	0.986	0.982	0.976	0.937	0.858	1.007
52	0.942	0.959	0.961	0.937	0.872	1.008
60	1.000	1.041	1.039	1.024	0.960	1.018

Tabla 5-88.- Experimento LF-25. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.007	0.012	0.001	0.001	0.002
6	0.001	0.001	0.003	0.000	0.000
8	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000
10	0.001	0.004	0.002	0.002	0.001
12	0.000	0.091	0.041	0.000	0.032
14	0.587	0.754	0.589	0.000	0.063
16	0.924	0.964	0.904	0.000	0.092
18	0.978	1.001	0.945	0.000	0.000
20	0.952	0.979	0.937	0.871	0.000
22	0.942	0.981	0.927	0.855	0.000
24	0.928	0.963	0.908	0.804	0.000
26	0.965	0.991	0.933	0.802	0.196
28	0.977	0.993	0.960	0.839	0.472
30	1.000	1.015	0.990	0.906	0.575
32	0.962	0.994	0.955	0.918	0.619
34	0.958	0.984	0.948	0.901	0.650
36	1.024	1.040	0.997	0.922	0.701
38	1.007	1.007	0.985	0.910	0.706
40	1.001	1.002	0.997	0.947	0.768
42	0.968	0.991	0.969	0.959	0.793
44	0.981	1.003	0.972	0.963	0.805
46	1.026	1.041	0.998	0.952	0.822
48	1.024	1.024	1.005	0.927	0.837
50	1.013	1.011	1.000	0.949	0.856
52	0.970	0.980	0.970	0.994	0.854
60	1.086	1.084	1.077	0.989	0.995

Tabla 5-89.- Experimento LF-25. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador
C ₀	% peso	0.065	0.595	0.361	1.71	0.096	2.83	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.150	0.172	0.180	0.055	0.015	0.083	0.184
Pte.	% peso min ⁻¹	0.010	0.102	0.065	0.093	0.001	0.041	0.521
t _R ²	min	9.7	9.7	9.7	11.3	15.0	9.7	9.7
t _F	min	60	60	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.000	0.013	0.010	0.707	0.065	0.80	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.109	0.083	6.05	0.56	6.80	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.114	0.021	0.13	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	0.972	0.18	1.15	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	16	32	17	-

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	9.7
t _{RES}	min	12.9
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.2
t _{c M-C12}	min	165
T _{lecho}	°C	165

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	90.1	84.4
S ₂ ²	%	8.3	15.6
	suma	98.4	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-90.- Experimento LF-25. Parámetros característicos (monometilparafinas).

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.116	0.170	0.359	0.509	0.559
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.168	0.243	0.215	0.106	0.071
Pte.	% peso min ⁻¹	0.019	0.041	0.077	0.054	0.040
t _R ²	min	11.0	10.2	11.0	13.5	12.0
t _F	min	60	60	60	60	60
m _{ads}	g	0.0072	0.0015	0.031	0.161	0.459
q _{ads}	g/100 g _z	0.061	0.013	0.26	1.38	3.92
m _{rot}	g	0.006	0.004	0.019	0.08	0.05
q _{rot}	g/100 g _z	0.05	0.03	0.17	0.69	0.46
GS	%	87	237	64	50	12

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-91.- Experimento LF-26. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
14	0.000	0.015	0.009	0.005	0.005	0.002
16	0.000	0.014	0.016	0.005	0.006	0.002
18	0.000	0.009	0.005	0.004	0.004	0.002
20	0.000	0.023	0.022	0.005	0.007	0.003
22	0.114	0.061	0.070	0.007	0.001	0.033
24	0.313	0.235	0.245	0.026	0.001	0.173
26.1	0.490	0.438	0.423	0.093	0.006	0.364
28	0.632	0.581	0.551	0.262	0.011	0.526
30.2	0.766	0.731	0.691	0.463	0.025	0.700
32	0.846	0.808	0.773	0.573	0.054	0.812
34.2	0.890	0.866	0.827	0.649	0.193	0.881
36	0.947	0.917	0.915	0.711	0.413	0.911
38	0.931	0.916	0.915	0.748	0.605	0.926
40	0.945	0.917	0.870	0.776	0.727	0.930
42.1	0.938	0.932	0.917	0.814	0.784	0.952
44.3	0.962	0.953	0.924	0.853	0.799	0.980
46.1	0.976	0.957	0.893	0.865	0.793	0.980
48.1	0.980	0.954	0.976	0.872	0.790	0.973
50	0.960	0.973	0.989	0.918	0.833	1.003
52	0.971	0.970	0.852	0.919	0.839	1.000
58	0.990	0.970	0.999	0.931	0.849	1.005
60	1.006	0.987	0.894	0.933	0.839	1.009
64	0.968	0.969	0.985	0.891	0.828	0.999
68	0.977	0.974	0.991	0.950	0.864	1.000
72	0.999	0.962	0.978	0.922	0.868	0.983
76.2	0.961	0.966	0.978	0.947	0.855	0.993
80	0.980	0.970	0.978	0.952	0.880	0.992
84	0.968	0.960	0.973	0.947	0.879	0.991
88	0.990	0.968	0.938	0.961	0.894	0.997
92.2	0.968	0.963	0.968	0.961	0.908	0.995
96.1	1.018	0.990	0.999	0.978	0.911	1.007
100	0.990	1.004	1.005	1.002	0.935	1.025
104	1.007	1.000	0.953	0.998	0.949	1.017
108.2	0.965	0.961	0.929	0.957	0.900	0.983
112	0.982	0.977	0.964	0.975	0.921	1.000
116	1.014	1.005	1.005	1.005	0.961	1.026
120	1.000	0.995	0.995	0.995	0.937	1.023

Tabla 5-92.- Experimento LF-26. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
14	0.003	0.005	0.002	0.008	0.006
16	0.002	0.005	0.004	0.007	0.000
18	0.000	0.003	0.002	0.007	0.006
20	0.005	0.005	0.003	0.010	0.003
22	0.030	0.005	0.000	0.008	0.006
24	0.120	0.020	0.011	0.021	0.009
26.1	0.204	0.250	0.136	0.043	0.018
28	0.245	0.554	0.365	0.068	0.031
30.2	0.776	0.803	0.638	0.111	0.034
32	0.929	0.933	0.836	0.209	0.026
34.2	0.990	0.980	0.951	-	-
36	1.013	1.001	1.001	-	-
38	0.987	0.980	0.990	-	-
40	0.955	0.956	0.966	-	-
42.1	0.955	0.959	0.962	-	-
44.3	0.974	0.979	0.972	-	-
46.1	0.978	0.981	0.969	-	-
48.1	0.977	0.979	0.964	-	-
50	0.996	0.996	0.993	-	-
52	0.978	0.987	0.981	-	-
58	0.991	0.996	0.984	-	-
60	0.997	1.000	0.983	1.090	0.707
64	1.011	0.999	0.981	1.112	0.699
68	1.001	1.001	0.998	-	-
72	0.970	0.977	0.966	1.143	0.734
76.2	0.996	0.998	0.980	0.928	0.863
80	0.986	0.990	0.988	1.028	0.823
84	0.977	0.984	0.972	-	-
88	0.991	0.993	0.991	1.052	0.839
92.2	0.979	0.985	0.978	-	-
96.1	1.015	1.014	0.999	0.900	0.950
100	1.036	1.028	1.028	1.025	0.927
104	1.021	1.017	1.012	1.064	0.922
108.2	0.993	0.989	0.975	0.982	0.885
112	1.000	1.000	1.000	1.034	0.885
116	1.020	1.022	1.017	1.042	0.954
120	1.025	1.024	1.012	0.949	0.984

Tabla 5-93.- Experimento LF-26. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.101	0.777	0.544	4.60	0.283	6.48	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.082	0.083	0.073	0.067	0.096	0.067	0.087
Pte.	% peso min ⁻¹	0.008	0.065	0.040	0.310	0.027	0.436	0.044
t _R ²	min	20.2	20.5	20.3	24.0	30.7	22.3	21.4
t _F	min	120	120	120	120	120	120	120
m _{ads}	g	0.000	0.018	0.015	0.650	0.088	0.77	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.152	0.129	5.55	0.748	6.58	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.211	0.046	0.26	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.00	0.00	0.00	1.80	0.39	2.19	-
GS	%	0.00	0.00	0.00	32	52	33	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	21.4
t _{RES}	min	28.6
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	2.5
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	1.73
t _{c M-C12}	min	147
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	86.0	82.1
S ₂ ²	%	11.6	17.9
	suma	97.6	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-94.- Experimento LF-26. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.591	1.01	1.15	0.954	0.890
d(c/c ₀)/dt ²	min ⁻¹	0.158	0.138	0.124	0.032	0.024
Pte.	% peso min ⁻¹	0.093	0.140	0.143	0.030	0.021
t _R ¹	min	21.7	23.4	24.2	25.1	30.3
t _F	min	120	120	120	120	120
m _{ads}	g	0.003	0.000	0.032	0.184	0.445
q _{ads}	g/100 g _z	0.025	0.000	0.271	1.57	3.80
m _{rot}	g	0.003	0.035	0.055	0.062	0.137
q _{rot}	g/100 g _z	0.025	0.300	0.470	0.530	1.175
GS	%	102	0.000	173	34	31

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-95.- Experimento LF-27. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
2	0.001	0.000	0.003	0.000	0.000	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.004
6	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
8	0.001	0.009	0.001	0.001	0.000	0.004
10	0.207	0.050	0.050	0.004	0.000	0.021
12	0.437	0.439	0.434	0.074	0.001	0.359
14	0.817	0.780	0.761	0.410	0.018	0.765
16	0.937	0.891	0.870	0.656	0.128	0.900
18	0.983	0.940	0.967	0.767	0.351	0.954
20	1.027	0.952	0.937	0.814	0.588	0.970
22	1.042	0.970	0.947	0.861	0.767	0.985
24	0.960	0.963	0.996	0.874	0.844	0.992
26	0.945	0.949	0.929	0.870	0.857	0.978
28	1.021	0.947	0.980	0.867	0.855	0.969
30	1.038	0.931	1.001	0.903	0.886	0.983
32	0.924	0.986	0.971	0.899	0.890	0.981
34	0.945	1.001	0.994	0.918	0.922	0.994
36	0.850	1.042	0.991	0.928	0.925	0.993
38	0.952	1.010	0.942	0.933	0.912	0.992
40	1.048	0.936	1.013	0.944	0.923	0.985
42	0.914	0.940	0.974	0.929	0.908	0.977
44	1.034	0.911	0.990	0.943	0.939	0.989
46	1.025	0.920	0.944	0.948	0.942	0.990
48	0.943	0.944	0.920	0.937	0.923	0.983
50	1.043	0.918	0.976	0.944	0.921	0.987
52	0.969	0.991	0.962	0.981	0.953	0.998
54	0.927	1.006	0.985	0.965	0.951	1.001
56	0.970	0.977	1.006	0.978	0.971	1.013
58	1.079	0.984	0.951	0.980	0.969	0.993
60	0.931	1.000	0.984	0.961	0.937	0.996
62	1.047	0.971	1.003	0.968	0.939	1.001
64	0.872	1.046	1.000	0.976	0.954	1.002
74	1.000	1.039	1.086	1.009	0.985	0.995
84	1.000	1.004	1.037	1.007	0.985	0.994

Tabla 5-96.- Experimento LF-27. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000
4	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
6	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
8	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
10	0.023	0.003	0.002	0.002	0.003
12	0.240	0.089	0.060	0.035	0.022
14	0.639	0.728	0.570	0.191	0.051
16	0.957	0.963	0.857	0.442	0.112
18	1.032	1.017	0.967	0.000	0.000
20	1.024	1.010	0.991	0.000	0.000
22	1.015	1.011	1.005	0.000	0.000
24	0.994	0.993	0.988	0.000	0.000
26	0.965	0.976	0.967	0.936	0.494
28	0.958	0.964	0.952	0.908	0.542
30	0.992	0.993	0.981	0.000	0.000
32	0.975	0.972	0.965	0.921	0.000
34	0.968	0.975	0.972	0.958	0.695
36	0.972	0.978	0.971	0.971	0.742
38	0.979	0.985	0.973	0.901	0.820
40	0.996	0.999	0.986	0.954	0.782
42	0.975	0.977	0.970	0.918	0.800
44	0.969	0.978	0.977	0.961	0.824
46	0.969	0.972	0.969	0.941	0.884
48	0.954	0.965	0.956	0.927	0.878
50	0.974	0.978	0.966	0.950	0.852
52	1.016	1.018	1.008	0.966	0.896
54	0.984	0.989	0.989	0.965	0.894
56	0.987	0.989	0.990	0.979	0.942
58	0.988	0.994	0.987	1.015	0.915
60	0.978	0.982	0.971	0.970	0.905
62	0.994	0.994	0.985	0.954	0.912
64	0.994	0.995	0.994	0.977	0.919
74	1.025	1.026	1.024	0.980	0.988
84	1.022	1.023	1.019	0.990	0.979

Tabla 5-97.- Experimento LF-27. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0617	0.475	0.332	2.81	0.173	3.96	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.145	0.164	0.161	0.129	0.115	0.125	0.182
Pte.	% peso min ⁻¹	0.009	0.078	0.054	0.362	0.020	0.495	0.091
t _R ²	min	7.7	8.8	8.9	10.7	14.1	9.8	9.4
t _F	min	84	84	84	84	84	84	84
m _{ads}	g	0.000	0.009	0.000	0.573	0.068	0.650	-
Q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.075	0.000	4.90	0.579	5.55	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.157	0.034	0.191	-
Q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	1.34	0.290	1.63	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	27	50	29	-

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	9.4
t _{RES}	min	13.5
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.15
t _{c M-C12}	min	100
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	88.2	82.2
S ₂ ²	%	10.4	17.8
	suma	98.6	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-98.- Experimento LF-27. Parámetros característicos (monometilparafinas).

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.361	0.62	0.703	0.583	0.544
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.185	0.234	0.196	0.066	0.029
Pte.	% peso min ⁻¹	0.067	0.145	0.138	0.039	0.016
t _R ²	min	9.7	10.6	10.8	11.4	12.7
t _F	min	84	84	84	84	84
m _{ads}	g	0.001	0.002	0.034	0.153	0.378
Q _{ads}	g/100 g _z	0.006	0.020	0.288	1.304	3.23
m _{rot}	g	0.005	0.030	0.042	0.048	0.074
Q _{rot}	g/100 g _z	0.042	0.258	0.357	0.408	0.631
GS	%	653	-	124	31	20

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Tabla 5-100.- Experimento LF-28. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
14	0.008	0.007	0.008	0.003	0.009
16	0.001	0.009	0.013	0.009	0.138
18	0.001	0.004	0.007	0.007	0.003
20	0.004	0.009	0.012	0.012	0.006
22	0.001	0.004	0.007	0.008	-
24	0.001	0.012	0.014	0.013	0.013
26	-	0.041	0.036	0.023	0.017
28	0.083	0.139	0.110	0.040	0.026
30	0.313	0.402	0.307	0.080	0.038
32	0.509	0.573	0.463	0.123	0.049
34	0.659	0.693	0.596	0.185	0.066
36	0.767	0.778	0.712	0.352	-
38	0.819	0.826	0.776	0.356	0.117
40	0.871	0.867	0.843	0.567	0.085
42	0.874	0.865	0.850	0.588	0.218
44	0.900	0.893	0.882	0.681	0.297
46	0.891	0.890	0.880	0.729	0.360
48	0.899	0.899	0.890	0.804	0.413
50	0.918	0.923	0.911	0.860	0.478
52	0.928	0.931	0.921	0.888	0.537
54	0.920	0.927	0.917	0.891	0.641
56	0.908	0.915	0.909	0.899	0.652
60	0.924	0.930	0.924	0.903	0.723
62	0.919	0.919	0.911	0.897	0.738
64	0.958	0.960	0.949	0.925	0.800
66	0.953	0.952	0.942	0.918	0.812
68	0.951	0.956	0.950	0.945	0.817
70	0.978	0.972	0.966	0.948	0.869
72	0.970	0.970	0.964	0.948	0.877
74	0.961	0.961	0.955	0.945	0.860
76	0.950	0.952	0.945	0.931	0.859
78	0.975	0.978	0.970	0.956	0.887
80	0.955	0.955	0.951	0.932	0.885
82	1.017	1.019	0.999	0.969	0.948
84	0.975	0.979	0.973	0.970	0.917
86	0.977	0.977	0.971	0.958	0.936
90	1.007	1.005	0.999	0.988	0.969
95	0.990	0.992	0.987	0.979	0.973
98	0.984	0.986	0.982	0.980	0.973
102	1.002	1.017	0.996	0.993	0.985
110	0.977	0.980	0.974	0.965	0.974
118	1.028	1.029	1.029	1.020	1.045
124	1.025	1.023	1.022	1.020	1.022
130	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Tabla 5-101.- Experimento LF-28. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.0523	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.053	0.058	0.079	0.039	0.043	0.042	0.0648
Pte.	% peso min ⁻¹	0.001	0.008	0.008	0.033	0.002	0.051	0.0324
t _R ²	min	19.5	20.6	20.0	26.0	31.0	22.3	22.3
t _F	min	130	130	130	130	130	130	130
m _{ads}	g	0.000	0.006	0.001	0.117	0.015	0.139	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.294	0.032	5.41	0.700	6.43	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.051	0.007	0.058	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	2.37	0.336	2.70	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	44	48	42	-

¹ Mesityleno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	22.3
t _{RES}	min	32.0
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	2.3
M _z	g	2.162
m _{TOT}	g min ⁻¹	0.014
t _{c M-C12}	min	160
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	84.5	87.6
S ₂ ²	%	10.9	12.4
suma		95.4	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-102.- Experimento LF-28. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.091	0.091	0.073	0.053	0.035
Pte.	% peso min ⁻¹	0.010	0.017	0.015	0.009	0.006
t _R ²	min	26.4	25.5	25.7	26.9	28.8
t _F	min	130	130	130	130	130
m _{ads}	g	0.007	0.009	0.016	0.032	0.057
q _{ads}	g/100 g _z	0.303	0.419	0.717	1.484	2.63
m _{rot}	g	0.007	0.010	0.011	0.013	0.017
q _{rot}	g/100 g _z	0.333	0.446	0.531	0.602	0.788
GS	%	110	106.444	74	41	30

¹ Mesityleno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-103.- Experimento LF-29. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
4	0.000	0.052	0.015	0.000	0.000	0.000
6	0.000	0.133	0.024	0.000	0.000	0.007
8	0.699	0.315	0.453	0.008	0.003	0.427
10.1	0.874	0.913	0.863	0.141	0.000	0.947
12	0.884	0.941	1.006	0.521	0.013	0.965
14	0.775	0.756	0.809	0.025	0.002	0.871
16	0.843	0.972	0.882	0.707	0.022	0.969
18	0.949	0.985	0.939	0.766	0.076	0.989
20	1.029	1.029	0.989	0.791	0.203	0.981
22	0.959	0.990	0.933	0.810	0.403	0.987
24	0.919	0.998	0.965	0.800	0.603	0.976
26	0.907	0.930	0.952	0.825	0.754	0.979
28	0.985	0.978	0.961	0.853	0.842	0.981
30	0.911	0.985	0.910	0.881	0.954	0.982
32	1.017	0.973	0.942	0.912	1.011	1.003
34	1.014	1.009	0.933	0.909	0.972	0.994
36.3	1.011	1.008	1.053	0.923	0.949	0.996
38	0.916	1.014	0.877	0.933	0.950	1.000
40	0.968	0.962	0.924	0.944	0.986	0.991
42	0.972	1.055	1.037	1.003	1.038	1.026
44	0.962	1.003	0.939	0.954	0.975	1.001
46.2	0.875	0.994	1.072	0.956	0.932	1.005
48	0.847	0.991	0.981	0.973	0.963	1.006
50	0.965	1.037	1.081	0.977	0.990	1.006
52	0.927	0.939	0.965	0.953	0.978	0.995
54	1.123	1.003	0.968	0.971	0.973	1.011
56	1.056	0.988	1.023	0.960	0.987	0.999
58	1.017	0.970	0.992	0.973	0.962	0.999
60	0.997	1.039	0.959	1.011	1.016	1.011
62	0.968	1.006	0.984	0.973	0.986	1.004
64	0.974	0.959	1.048	0.966	0.961	1.002
66.1	1.087	1.067	0.976	0.992	0.985	1.016
68	1.002	0.985	0.813	0.994	1.001	1.016
70	0.895	1.044	1.021	1.014	1.042	1.011
72	0.959	1.044	1.016	1.008	1.034	1.011
74	1.037	1.031	1.059	1.019	1.013	0.994
76	1.008	1.023	0.944	0.978	0.956	0.994
78	1.010	1.011	0.977	0.983	0.989	0.999
80.1	0.947	0.959	1.051	0.983	1.016	0.992
82.2	1.010	0.988	1.082	0.979	1.003	0.995
84	0.940	1.037	0.954	0.980	0.979	0.992
86.2	1.067	1.040	0.950	0.981	0.969	0.997
88.2	0.900	0.929	1.002	0.999	1.020	1.001
90	1.049	1.093	1.127	1.069	1.113	1.014
92	1.010	1.045	0.972	0.995	1.016	0.990
100	1.068	1.003	1.030	1.016	1.056	1.000

Tabla 5-104.- Experimento LF-29. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
8	0.000	0.003	0.000	0.023	0.011
10.1	0.142	0.339	0.099	0.053	0.048
12	0.851	1.115	0.518	0.063	0.052
14	0.000	0.015	0.009	0.049	0.045
16	1.335	1.250	0.867	0.072	0.050
18	1.259	1.225	1.130	0.108	0.056
20	1.201	1.144	1.262	0.190	0.060
22	1.126	1.076	1.275	0.431	0.000
24	1.032	1.013	1.143	0.666	0.000
26	1.023	1.000	1.080	0.801	0.090
28	1.004	0.980	1.051	0.965	0.125
30	0.966	0.952	1.028	0.968	0.376
32	0.949	0.954	1.006	1.061	0.474
34	0.944	0.955	0.967	1.051	0.526
36.3	0.981	0.979	0.976	1.009	0.586
38	0.978	0.971	0.990	1.004	0.637
40	0.948	0.946	0.986	1.046	0.710
42	0.993	0.996	1.021	1.110	0.810
44	0.953	0.967	0.964	1.024	0.792
46.2	0.993	0.989	0.976	0.972	0.788
48	0.994	0.992	1.005	0.996	0.809
50	0.958	0.962	0.996	1.024	0.875
52	0.934	0.935	0.953	0.998	0.884
54	0.966	0.974	0.968	0.986	0.902
56	0.981	0.984	0.972	0.942	0.867
58	0.981	0.985	0.996	0.951	0.894
60	0.990	0.989	1.022	1.011	0.979
62	0.949	0.960	0.969	0.975	0.953
64	0.970	0.974	0.966	0.944	0.924
66.1	1.010	1.006	1.008	0.953	0.928
68	0.983	0.979	1.013	0.982	0.955
70	0.980	0.982	1.012	1.024	1.011
72	0.986	0.992	0.996	1.012	1.002
74	1.025	1.032	1.017	0.982	0.990
76	0.999	0.987	0.995	0.936	0.922
78	0.970	0.962	0.998	0.968	0.958
80.1	0.945	0.950	0.977	0.996	0.992
82.2	0.957	0.965	0.963	0.973	0.984
84	0.992	0.990	0.977	0.948	0.946
86.2	0.998	0.987	0.998	0.932	0.942
88.2	0.975	0.974	1.011	0.983	0.993
90	1.022	1.033	1.061	1.087	1.082
92	0.971	0.983	0.980	0.994	0.993
100	0.977	0.989	1.007	1.015	1.035

Tabla 5-105.- Experimento LF-29. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.052	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.110	0.203	0.191	0.113	0.098	0.114	0.228
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0021	0.0292	0.0191	0.0963	0.0051	0.136	0.114
t _R ²	min	1.8	4.4	5.0	8.2	16.5	4.9	5.5
t _F	min	100	100	100	100	100	100	100
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.000	0.482	0.052	0.534	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	5.57	0.604	6.18	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.147	0.037	0.184	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	1.70	0.426	2.12	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	30	70	34	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	5.5
t _{RES}	min	8.5
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	9.3
M _z	g	8.648
m _{TOT}	g min ⁻¹	0.05
t _c M-C ₁₂	min	158
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	90.2	80.0
S ₂ ²	%	9.8	20.0
suma		100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-106.- Experimento LF-29. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.277	0.292	0.139	0.078	0.030
Pte.	% peso min ⁻¹	0.030	0.055	0.030	0.014	0.005
t _R ²	min	8.5	7.9	8.5	9.6	13.3
t _F	min	100	100	100	100	100
m _{ads}	g	0.014	0.017	0.041	0.144	0.291
q _{ads}	g/100 g _z	0.157	0.199	0.470	1.67	3.36
m _{rot}	g	0.021	0.028	0.041	0.046	0.082
q _{rot}	g/100 g _z	0.237	0.323	0.474	0.533	0.944
GS	%	151	162	101	32	28

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-107.- Experimento LF-30. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
2	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.001
6	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001
8	0.000	0.021	0.034	0.002	0.000	0.001
10	0.233	0.048	0.059	0.001	0.001	0.024
12	0.397	0.336	0.359	0.017	0.000	0.315
14	0.545	0.706	0.696	0.277	0.027	0.713
16	0.780	0.841	0.847	0.600	0.158	0.893
18	0.637	0.921	0.941	0.735	0.373	0.954
20	0.772	0.929	0.914	0.790	0.550	0.971
22	1.005	0.991	0.954	0.842	0.700	0.985
24.3	0.912	0.961	0.959	0.869	0.779	0.991
26.3	0.793	0.962	1.025	0.891	0.824	0.990
28	0.818	0.948	0.951	0.907	0.844	0.995
30.3	1.007	1.004	0.965	0.929	0.865	0.997
32	0.703	0.952	0.951	0.928	0.865	0.995
34	0.838	1.013	0.963	0.950	0.897	0.995
36	1.028	0.972	0.964	0.948	0.899	0.994
38.0	0.898	1.009	1.029	0.954	0.892	0.995
40	0.963	1.004	1.026	0.961	0.894	0.996
42	0.850	0.985	0.955	0.965	0.908	0.994
44	0.875	0.945	0.934	0.970	0.916	0.997
46	0.973	0.906	0.989	0.969	0.917	0.997
48.2	0.867	0.968	0.969	0.978	0.923	0.996
50	0.987	0.966	1.026	0.975	0.916	0.991
52	0.959	0.972	0.954	0.976	0.915	0.987
54	0.907	1.021	0.962	0.984	0.935	0.994
56	1.060	1.023	0.978	0.983	0.943	0.989
58.2	1.073	1.012	1.096	0.980	0.938	0.990
60	0.867	0.969	1.023	0.981	0.935	0.994
62	0.955	0.945	0.996	0.972	0.938	0.991
64	0.887	0.944	0.945	0.984	0.939	0.991
66	0.928	0.969	1.036	1.002	0.967	0.990
68	0.826	0.984	0.942	0.980	0.965	0.991
70	0.815	0.956	1.002	0.985	0.953	0.990
72	0.822	0.982	1.087	0.989	0.993	0.990
74	0.939	0.973	1.024	0.975	0.996	0.982

Tabla 5-108.- Experimento LF-30. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
2	0.014	0.004	0.001	0.007	0.012
4	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019
6	0.000	0.000	0.004	0.000	0.007
8	0.000	0.003	0.003	0.000	0.001
10	0.000	0.000	0.001	0.002	0.004
12	0.000	0.018	0.019	0.024	0.020
14	0.349	0.474	0.368	0.107	0.051
16	0.864	0.937	0.804	0.258	0.096
18	1.020	1.041	0.980	0.430	0.155
20	1.022	1.022	1.009	0.603	0.238
22	1.023	1.017	1.020	0.745	0.350
24.3	0.989	0.990	0.998	0.854	0.462
26.3	0.978	0.982	0.985	0.918	0.546
28	0.981	0.988	0.984	0.932	0.613
30.3	0.997	0.998	0.990	0.954	0.672
32	0.980	0.990	0.983	0.953	0.703
34	0.989	0.992	0.993	0.977	0.772
36	0.970	0.979	0.979	0.976	0.814
38.0	0.974	0.983	0.978	0.977	0.837
40	0.990	0.993	0.984	0.972	0.852
42	0.991	0.996	0.988	0.960	0.873
44	0.986	0.989	0.991	0.975	0.896
46	0.974	0.977	0.981	0.988	0.911
48.2	0.986	0.989	0.985	0.979	0.944
50	0.985	0.991	0.983	0.981	0.923
52	0.988	0.996	0.988	0.970	0.928
54	0.999	0.995	0.996	0.984	0.940
56	0.983	0.985	0.989	0.996	0.951
58.2	0.975	0.983	0.981	0.993	0.958
60	0.985	0.989	0.983	0.984	0.959
62	0.984	0.985	0.978	0.972	0.934
64	0.995	0.994	0.992	0.978	0.955
66	0.999	1.002	1.006	1.009	0.986
68	0.972	0.977	0.979	0.991	0.975
70	0.981	0.987	0.984	0.993	0.973
72	0.997	0.999	0.991	0.982	0.971
74	0.984	0.986	0.982	0.966	0.955

Tabla 5-109.- Experimento LF-30. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.0523	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.093	0.165	0.155	0.136	0.090	0.126	0.179
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0017	0.0237	0.0155	0.1157	0.0047	0.152	0.089
t _R ²	min	7.3	9.0	8.6	11.6	13.8	10.2	9.5
t _F	min	74	74	74	74	74	74	74
m _{ads}	g	0.001	0.006	0.001	0.171	0.023	0.202	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.034	0.176	0.040	4.82	0.641	5.71	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.073	0.009	0.083	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	2.07	0.263	2.33	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	43	41	41	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	9.5
t _{RES}	min	13.7
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	3.540
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.15
t _{c M-C12}	min	100
T _{techo}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	85.5	88.7
S ₂ ²	%	11.4	11.3
	suma	96.9	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-110.- Experimento LF-30. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ²	min ⁻¹	0.224	0.227	0.201	0.087	0.043
Pte.	% peso min ⁻¹	0.024	0.042	0.043	0.015	0.007
t _R ¹	min	11.7	11.4	11.5	12.1	12.8
t _F	min	74	74	74	74	74
m _{ads}	g	0.007	0.006	0.014	0.048	0.102
q _{ads}	g/100 g _z	0.189	0.175	0.391	1.355	2.87
m _{rot}	g	0.010	0.014	0.017	0.019	0.022
q _{rot}	g/100 g _z	0.280	0.404	0.494	0.530	0.622
GS	%	148	232	126	39	22

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-111.- Experimento LF-31. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
2.1	0.000	0.000	0.000	0.004	0.002	0.001
4	0.000	0.000	0.000	0.005	0.004	0.000
6	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.001
8	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.002
10	0.533	0.080	0.153	0.002	0.041	0.030
12	0.779	0.300	0.432	0.008	0.000	0.344
14	0.722	0.693	0.721	0.040	0.007	0.732
16	0.811	0.913	0.880	0.326	0.007	0.914
18.2	0.848	0.965	0.985	0.580	0.058	0.963
20.1	0.961	0.997	0.946	0.671	0.135	0.977
22.5	0.916	0.987	0.878	0.718	0.273	0.974
24	0.973	0.961	0.951	0.750	0.389	0.975
26	1.089	1.035	0.979	0.801	0.518	0.987
28	0.971	0.983	0.905	0.823	0.656	0.990
30	0.911	0.961	0.978	0.845	0.741	0.990
32	0.927	1.009	0.886	0.870	0.791	0.990
34	1.016	1.019	0.973	0.886	0.814	0.993
36	0.989	0.983	0.911	0.905	0.831	0.988
38	0.981	0.989	0.982	0.931	0.860	1.000
40	0.991	1.014	0.953	0.914	0.865	0.986
42	1.083	1.014	0.896	0.921	0.877	0.985
44	1.018	1.001	1.002	0.944	0.880	0.998
46	1.017	1.027	0.964	0.932	0.859	0.986
48	0.968	1.026	0.994	0.962	0.886	0.996
50	0.896	0.953	0.948	0.942	0.887	0.981
52	0.952	0.987	1.046	0.956	0.897	0.995
54	0.970	0.987	0.982	0.954	0.896	0.986
56.1	1.054	1.033	0.966	0.960	0.893	0.987
58	1.082	0.988	0.962	0.957	0.880	0.986
60	1.080	1.038	0.908	0.967	0.909	0.985
62	1.012	1.026	1.028	0.975	0.925	0.995
64	1.010	1.032	1.034	0.960	0.909	0.985
66	1.159	1.050	1.064	0.964	0.919	0.981
68	1.027	1.028	1.099	0.958	0.889	0.985
70	1.023	0.975	0.959	0.960	0.905	0.989
72	0.963	0.983	0.960	0.969	0.925	0.989

Tabla 5-112.- Experimento LF-31. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
2.1	0.000	0.000	0.006	0.000	0.013
4	0.000	0.001	0.000	0.021	0.000
6	0.000	0.000	0.009	0.000	0.017
8	0.000	0.000	0.000	-	-
10	0.000	0.000	0.004	-	-
12	0.000	0.000	0.000	0.020	0.019
14	0.000	0.078	0.051	-	-
16	0.443	0.666	0.410	-	-
18.2	0.901	1.056	0.795	-	-
20.1	1.045	1.103	0.967	0.167	0.065
22.5	1.069	1.069	1.034	0.286	0.082
24	1.081	1.059	1.051	-	-
26	1.088	1.064	1.078	0.556	0.152
28	1.034	1.015	1.048	0.721	0.219
30	0.997	1.000	1.017	0.836	0.307
32	0.983	0.991	0.995	0.918	0.396
34	0.984	0.994	0.984	0.938	0.478
36	0.995	0.997	0.988	0.952	0.548
38	0.993	0.997	1.003	0.998	0.623
40	0.947	0.954	0.962	1.005	0.664
42	0.948	0.956	0.952	0.994	0.723
44	0.977	0.986	0.970	0.997	0.765
46	0.972	0.978	0.959	0.952	0.781
48	0.996	0.997	0.995	0.977	0.831
50	0.952	0.958	0.964	0.976	0.841
52	0.958	0.966	0.966	0.989	0.889
54	0.956	0.974	0.960	0.972	0.896
56.1	0.983	0.990	0.970	0.965	0.885
58	0.979	0.983	0.975	0.941	0.901
60	0.973	0.977	0.983	0.957	0.937
62	0.969	0.975	0.979	0.987	0.961
64	0.955	0.965	0.958	0.964	0.954
66	0.967	0.984	0.966	0.966	0.934
68	0.977	0.981	0.966	0.930	0.935
70	0.966	0.968	0.975	0.940	0.949
72	0.961	0.967	0.973	0.961	0.984

Tabla 5-113.- Experimento LF-31. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.0523	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.116	0.171	0.140	0.105	0.069	0.098	0.179
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0022	0.0246	0.0140	0.0893	0.0036	0.117	0.089
t _R ²	min	6.9	9.0	8.2	13.1	17.1	9.0	9.4
t _F	min	72	72	72	72	72	72	72
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.000	0.316	0.039	0.355	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	5.84	0.725	6.57	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.129	0.016	0.146	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	2.39	0.304	2.69	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	41	42	41	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	9.4
t _{RES}	min	14.0
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	5.9
M _z	g	5.405
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.07
t _{c M-C12}	min	156
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	89.0	88.7
S ₂ ²	%	11.0	11.3
	suma	100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-114.- Experimento LF-31. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.215	0.245	0.178	0.082	0.037
Pte.	% peso min ⁻¹	0.023	0.046	0.038	0.014	0.006
t _R ²	min	13.5	12.8	13.2	14.1	14.9
t _F	min	72	72	72	72	72
m _{ads}	g	0.017	0.018	0.035	0.094	0.158
q _{ads}	g/100 g _z	0.307	0.334	0.651	1.731	2.92
m _{rot}	g	0.018	0.026	0.033	0.033	0.037
q _{rot}	g/100 g _z	0.339	0.478	0.612	0.617	0.678
GS	%	110	143	94	36	23

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-115.- Experimento LF-32. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
2	0.000	0.000	0.004	0.004	0.005	0.007
4	0.000	0.000	0.011	0.001	0.006	0.001
6	0.000	0.029	0.024	0.003	0.006	0.001
8	0.279	0.131	0.082	0.002	0.003	0.001
10	0.535	0.120	0.104	0.006	0.000	0.022
12	0.732	0.286	0.449	0.009	0.000	0.333
14	0.653	0.606	0.650	0.020	0.008	0.701
16	1.099	0.985	0.896	0.108	0.000	0.867
18	0.730	0.918	0.822	0.371	0.005	0.926
20	0.795	0.989	0.890	0.592	0.038	0.967
22	0.830	0.953	0.885	0.664	0.067	0.983
24	0.875	0.981	0.913	0.696	0.135	0.977
26	0.856	1.021	0.901	0.720	0.212	0.993
28	0.889	1.031	0.916	0.757	0.342	1.006
30	0.918	0.997	0.915	0.783	0.461	1.001
32	0.830	1.033	0.917	0.820	0.590	1.012
34	0.943	0.970	0.922	0.839	0.701	1.012
36	0.878	1.030	0.972	0.851	0.773	1.010
38.1	0.951	1.044	0.918	0.864	0.828	0.999
40	0.878	0.984	0.917	0.894	0.859	1.005
42	0.910	1.055	0.932	0.902	0.876	1.001
44.1	0.889	1.038	0.925	0.919	0.926	1.001
46	0.979	1.037	0.978	0.915	0.908	0.992
48	0.836	1.014	0.902	0.925	0.920	0.990
50	1.117	1.058	0.942	0.931	0.908	0.989
52.2	0.983	1.030	0.901	0.940	0.910	0.987
54.5	0.969	0.995	0.988	0.949	0.934	0.988
56	1.013	1.024	0.892	0.941	0.929	0.983
58	0.861	0.990	0.927	0.950	0.929	0.984
60.2	0.812	0.966	0.996	0.934	0.912	0.986
62.1	1.028	1.048	0.919	0.948	0.903	0.986
64	0.929	1.026	0.956	0.956	0.919	0.988
66	0.988	0.945	0.982	0.963	0.937	0.986
68	0.964	0.998	0.913	0.970	0.953	0.987
70	0.923	1.044	0.979	0.958	0.939	0.985
72	0.845	1.029	0.922	0.966	0.941	0.989
74	0.981	0.998	0.920	0.979	1.022	0.976

Tabla 5-116.- Experimento LF-32. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
2	0.000	0.002	0.001	0.003	0.016
4	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
6	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018
8	0.006	0.000	0.000	0.000	0.008
10	0.000	0.000	0.019	0.000	0.004
12	0.000	0.004	0.004	0.019	0.018
14	0.000	0.014	0.010	0.042	0.035
16	0.044	0.215	0.116	0.066	0.058
18	0.507	0.767	0.419	0.063	0.050
20	0.915	1.103	0.744	0.084	0.059
22	1.040	1.125	0.925	0.107	0.058
24	1.075	1.086	1.025	0.152	0.064
26	1.081	1.066	1.074	0.229	0.065
28	1.105	1.076	1.102	0.402	0.000
30	1.092	1.063	1.098	0.552	0.000
32	1.083	1.051	1.110	0.738	0.000
34	1.031	1.013	1.084	0.937	0.000
36	0.996	0.990	1.040	0.877	0.261
38.1	0.986	0.981	1.002	0.938	0.335
40	1.004	1.003	1.010	0.995	0.383
42	0.989	0.983	1.004	1.008	0.462
44.1	0.973	0.968	1.001	1.058	0.533
46	0.950	0.949	0.973	1.068	0.582
48	0.950	0.963	0.967	1.057	0.645
50	0.966	0.972	0.966	1.032	0.681
52.2	0.981	0.972	0.980	1.024	0.712
54.5	0.953	0.953	0.984	1.046	0.775
56	0.930	0.936	0.964	1.035	0.815
58	0.933	0.947	0.958	1.044	0.843
60.2	0.933	0.948	0.938	1.006	0.826
62.1	0.964	0.966	0.960	0.984	0.851
64	0.962	0.960	0.979	0.990	0.874
66	0.956	0.951	0.977	1.004	0.916
68	0.945	0.955	0.973	1.019	0.945
70	0.943	0.956	0.955	0.994	0.934
72	0.967	0.977	0.968	0.989	0.922
74	0.963	0.960	0.977	0.996	1.001

Tabla 5-117.- Experimento LF-32. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.0523	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.101	0.166	0.131	0.101	0.064	0.082	0.170
Pte.	% peso min ⁻¹	0.002	0.024	0.013	0.086	0.003	0.099	0.085
t _R ²	min	3.9	5.6	6.6	14.2	19.8	8.7	9.5
t _F	min	74	74	74	74	74	74	74
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.000	0.398	0.043	0.441	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	5.65	0.603	6.25	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.167	0.022	0.189	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	2.36	0.317	2.68	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	42	52	43	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	9.5
t _{RES}	min	14.7
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	7.053
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.15
t _{C M-C12}	min	200
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	90.4	88.2
S ₂ ²	%	9.6	11.8
	suma	100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-118.- Experimento LF-32. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.216	0.236	0.159	0.072	0.034
Pte.	% peso min ⁻¹	0.024	0.044	0.034	0.013	0.006
t _R ²	min	15.2	14.0	14.5	15.0	14.7
t _F	min	74	74	74	74	74
m _{ads}	g	0.027	0.036	0.042	0.103	0.208
q _{ads}	g/100 g _z	0.384	0.503	0.597	1.467	2.94
m _{rot}	g	0.026	0.035	0.044	0.040	0.035
q _{rot}	g/100 g _z	0.362	0.495	0.621	0.572	0.501
GS	%	94	98	104	39	17

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-119.- Experimento LF-33. Curvas de rotura
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ % peso	DM-C ₁₁ % peso	Et-C ₁₁ % peso	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
4	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
6	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
8	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
10	0.395	0.124	0.188	0.010	0.001	0.018
12	0.781	0.263	0.397	0.007	0.001	0.328
14.1	0.806	0.600	0.706	0.024	0.002	0.706
16	0.998	0.883	0.871	0.128	0.005	0.882
18	0.915	0.926	0.912	0.421	0.008	0.943
20	0.910	0.941	0.932	0.592	0.013	0.975
22	0.929	0.949	0.942	0.652	0.044	0.980
24	0.947	0.957	0.949	0.684	0.085	0.985
26.1	0.983	0.971	0.964	0.718	0.163	0.982
28	0.951	0.964	0.964	0.747	0.283	0.987
30	0.998	0.981	0.979	0.786	0.435	0.997
32	1.003	0.973	0.976	0.816	0.599	0.993
34	0.969	0.975	0.980	0.850	0.739	1.000
36	1.006	0.969	0.976	0.859	0.808	0.986
38	0.974	0.977	0.976	0.901	0.853	1.007
40	1.029	0.992	0.992	0.931	0.870	1.010
42	0.971	0.963	0.967	0.927	0.889	0.996
44	0.978	0.977	0.984	0.948	0.928	1.004
46	1.010	0.972	0.977	0.950	0.917	1.000
48	1.026	0.988	0.985	0.956	0.909	1.005
50	0.959	0.960	0.963	0.942	0.875	0.989
52	0.990	0.969	0.975	0.954	0.879	0.988
54	0.970	0.948	-	0.958	0.899	0.985
56	0.979	0.946	0.953	0.951	0.893	0.975
58	0.987	0.951	0.957	0.956	0.906	0.981
60	0.988	0.961	0.966	0.964	0.898	0.986
62	0.970	0.962	0.971	0.962	0.892	0.976
64	0.970	0.970	0.972	0.987	0.910	0.986
66	1.047	0.982	0.990	0.993	0.936	0.988
68	1.020	0.978	0.984	0.993	0.944	0.989
70	1.027	0.839	0.965	0.968	0.909	0.981
72	1.037	0.928	0.985	0.984	0.922	0.985
74	1.074	0.991	0.994	1.003	0.951	0.989

Tabla 5-120.- Experimento LF-33. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
4	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
6	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
8	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
10	0.001	0.010	0.014	0.001	0.001
12	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001
14.1	0.000	0.013	0.011	0.050	0.041
16	0.094	0.272	0.131	0.061	0.052
18	0.578	0.893	0.480	0.066	0.055
20	0.944	1.118	0.761	0.072	0.056
22	1.053	1.113	0.933	0.084	0.058
24	1.095	1.096	1.034	0.109	0.056
26.1	1.129	1.103	1.094	0.169	0.057
28	1.139	1.109	1.116	0.290	0.030
30	1.152	1.102	1.134	0.482	0.000
32	1.092	1.062	1.125	0.715	0.000
34	1.058	1.040	1.091	0.962	0.000
36	1.008	1.013	1.031	1.134	0.000
38	1.035	1.037	1.030	1.167	0.148
40	1.047	1.047	1.042	1.074	0.381
42	1.005	1.001	1.022	1.081	0.468
44	0.994	0.998	1.014	1.119	0.564
46	0.980	0.995	0.988	1.110	0.633
48	0.992	1.015	0.984	1.081	0.674
50	0.991	0.998	0.971	1.032	0.692
52	1.004	1.016	0.987	1.028	0.711
54	0.992	0.990	0.999	1.024	0.760
56	0.960	0.962	0.976	1.029	0.807
58	0.956	0.966	0.964	1.032	0.844
60	0.975	0.991	0.966	1.012	0.866
62	0.993	1.000	0.972	0.974	0.866
64	1.012	1.010	1.011	0.991	0.904
66	0.991	0.993	1.008	1.025	0.935
68	0.978	0.991	0.992	1.026	0.967
70	0.968	0.978	0.961	0.995	0.936
72	1.002	1.012	0.984	0.978	0.947
74	1.003	1.001	1.016	1.010	0.981

Tabla 5-121.- Experimento LF-33. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.0523	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.172	0.151	0.136	0.092	0.082	0.086	0.171
Pte.	% peso min ⁻¹	0.003	0.022	0.014	0.078	0.004	0.103	0.086
t _R ²	min	7.4	8.5	8.1	14.1	21.3	9.2	9.6
t _F	min	74	74	74	74	74	74	74
m _{ads}	g	0.000	0.013	0.006	0.350	0.048	0.416	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.178	0.079	4.96	0.683	5.90	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.160	0.025	0.185	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	2.26	0.361	2.62	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	46	53	44	-

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	9.6
t _{RES}	min	14.5
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	6.0
M _z	g	7.053
m _{TOT}	g min ⁻¹	4.15
t _{c M-C12}	min	200
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	85.2	86.2
S ₂ ²	%	11.7	13.8
suma		97.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-122.- Experimento LF-33. Parámetros característicos (monometilparafinas).

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.214	0.252	0.156	0.107	0.049
Pte.	% peso min ⁻¹	0.023	0.047	0.033	0.019	0.008
t _R ²	min	14.8	13.9	14.4	15.8	16.2
t _F	min	74	74	74	74	74
m _{ads}	g	0.012	0.008	0.030	0.097	0.214
q _{ads}	g/100 g _z	0.171	0.118	0.429	1.373	3.03
m _{rot}	g	0.023	0.034	0.042	0.045	0.045
q _{rot}	g/100 g _z	0.333	0.480	0.602	0.644	0.636
GS	%	195	406.6	140	47	21

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Tabla 5-123.- Experimento LF-34. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
1	0.000	0.003	0.001
2	0.003	0.005	0.001
4	0.001	0.000	0.001
6	0.000	0.000	0.002
8	0.013	0.000	0.497
10	0.255	0.000	0.957
12	0.607	0.049	1.024
14	0.697	0.144	1.011
16.2	0.828	0.333	1.032
18	0.778	0.493	1.012
20	0.803	0.656	1.011
24	0.836	0.761	0.988
26	0.854	0.810	0.979
28	0.880	0.874	0.985
30	0.904	0.929	0.994
32	0.937	0.958	1.011
34	0.900	0.883	0.982
36	0.978	0.954	1.001
38	0.954	0.943	1.008
40	0.945	0.953	0.989
42	0.953	0.946	1.005
44	0.953	0.920	1.006
46	0.952	0.905	0.993
48	0.997	0.979	1.016
50	0.960	0.951	0.983
52	0.931	0.908	0.971
54	1.014	0.979	1.012
56	1.011	0.947	0.999
58	1.015	0.987	1.014
60.2	1.014	1.004	1.013
62	1.022	0.995	1.012

Tabla 5-124.- Experimento LF-34. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
2	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
4	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
6	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
8	0.000	0.012	0.010	0.018	0.018
10	0.290	0.495	0.334	0.100	0.000
12	0.937	1.055	0.798	0.215	0.000
14	1.125	1.150	0.981	0.310	0.108
16.2	1.208	1.187	1.109	0.445	0.151
18	1.143	1.124	1.116	0.553	0.193
20	1.120	1.112	1.140	0.694	0.247
24	1.011	1.014	1.018	0.754	0.329
26	1.019	1.010	1.014	0.817	0.358
28	1.005	0.996	1.018	0.876	0.456
30	0.982	0.986	1.012	0.953	0.533
32	1.001	1.019	1.022	0.990	0.606
34	0.983	0.990	0.970	0.933	0.590
36	1.070	1.076	1.060	0.976	0.678
38	1.017	1.013	1.027	0.980	0.702
40	0.964	0.977	0.994	1.003	0.753
42	0.977	0.989	0.985	1.007	0.782
44	0.998	1.009	0.987	0.966	0.790
46	1.014	1.009	0.996	0.949	0.776
48	1.027	1.026	1.042	1.010	0.861
50	0.956	0.967	0.981	1.013	0.863
52	0.933	0.950	0.939	0.975	0.841
54	1.049	1.055	1.030	1.015	0.915
56	1.062	1.057	1.043	0.975	0.914
58	1.028	1.026	1.046	1.014	0.950
60.2	0.998	1.008	1.021	1.045	0.990
62	1.015	1.035	1.019	1.046	0.986

Tabla 5-125.- Experimento LF-34. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0187	0.144	0.100	0.850	0.0523	1.20	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	-	-	-	0.138	0.086	0.121	0.243
Pte.	% peso min ⁻¹	-	-	-	0.117	0.005	0.145	0.121
t _R ²	min	-	-	-	7.8	11.4	7.8	5.5
t _F	min	62	62	62	62	62	62	62
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.000	0.479	0.049	0.529	-
Q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	5.54	0.570	6.112	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.122	0.020	0.142	-
Q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	1.42	0.228	1.644	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	26	40	27	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	5.5
t _{RES}	min	8.5
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	9.2
M _z	g	8.648
m _{TOT}	g min ⁻¹	6.4
t _{c M-C12}	min	160
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	90.7	86.2
S ₂ ²	%	9.3	13.8
	suma	100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-126.- Experimento LF-34. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.246	0.258	0.207	0.064	0.041
Pte.	% peso min ⁻¹	0.0268	0.0483	0.0442	0.0113	0.0068
t _R ²	min	7.2	7.5	7.7	8.3	9.1
t _F	min	62	62	62	62	62
m _{ads}	g	0.011	0.011	0.030	0.126	0.256
Q _{ads}	g/100 g _z	0.127	0.125	0.342	1.46	2.958
m _{rot}	g	0.011	0.024	0.030	0.031	0.038
Q _{rot}	g/100 g _z	0.132	0.274	0.345	0.36	0.438
GS	%	104	219	101	25	15

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

Tabla 5-127.- Experimento LF-35. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	MM-C ₁₂ % peso	n-C ₁₃ % peso	Mesitileno % peso
14	0.000	0.000	0.001
16	0.000	0.000	0.001
18	0.000	0.001	0.001
20	0.002	0.001	0.012
22	0.001	0.003	0.073
24	0.005	0.000	0.204
26	0.020	0.001	0.355
28	0.103	0.005	0.491
30	0.271	0.016	0.602
32	0.421	0.022	0.712
34	0.523	0.025	0.784
36	0.591	0.044	0.849
38	0.664	0.122	0.882
40	0.709	0.372	0.912
42	0.758	0.625	0.928
44	0.801	0.799	0.948
46	0.835	0.853	0.961
48	0.883	0.884	0.972
50	0.888	0.872	0.977
53.2	0.924	0.893	0.983
54.5	0.915	0.877	0.979
56	0.919	0.873	0.981
58	0.936	0.876	0.978
60	0.934	0.867	0.979
62	0.936	0.871	0.979
64	0.942	0.885	0.980
66	0.933	0.884	0.977
68.2	0.937	0.885	0.977
70	0.940	0.886	0.974
72	0.941	0.883	0.977
74	0.943	0.889	0.975
76	0.959	0.919	0.979
78	0.962	0.926	0.985
80	0.967	0.932	0.980
82	0.958	0.919	0.968
84.1	0.946	0.903	0.970
86	0.987	0.952	0.988

Tabla 5-128.- Experimento LF-35. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
14	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
16	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	0.000	0.002	0.001	0.001	0.006
22	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001
24	0.000	0.002	0.003	0.011	0.010
26	0.000	0.032	0.013	0.027	0.020
28	0.111	0.242	0.085	0.038	0.029
30	0.409	0.586	0.264	0.053	0.051
32	0.703	0.798	0.496	0.065	0.065
34	0.889	0.916	0.705	0.066	0.057
36	0.982	0.966	0.878	0.078	0.050
38	1.052	1.020	1.036	0.134	0.049
40	1.028	0.994	1.073	0.395	0.000
42	1.003	0.985	1.048	0.690	0.000
44	0.980	0.972	1.003	0.985	0.000
46	0.969	0.970	0.977	1.186	0.000
48	1.003	0.996	0.995	1.350	0.000
50	0.982	0.975	0.977	1.432	0.000
53.2	0.982	0.983	0.981	1.058	0.592
54.5	0.965	0.967	0.959	1.046	0.616
56	0.962	0.967	0.954	1.017	0.677
58	0.980	0.983	0.966	1.017	0.718
60	0.978	0.978	0.964	0.963	0.778
62	0.973	0.971	0.965	0.946	0.819
64	0.969	0.967	0.964	0.962	0.841
66	0.952	0.954	0.947	0.946	0.863
68.2	0.958	0.962	0.947	0.946	0.870
70	0.965	0.968	0.951	0.938	0.875
72	0.968	0.968	0.956	0.935	0.875
74	0.968	0.963	0.960	0.937	0.886
76	0.971	0.972	0.971	0.950	0.928
78	0.975	0.975	0.967	0.959	0.936
80	0.980	0.982	0.970	0.971	0.930
82	0.975	0.978	0.964	0.956	0.916
84.1	0.970	0.964	0.956	0.927	0.914
86	1.000	1.001	1.000	0.976	0.957

Tabla 5-129.- Experimento LF-35. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0617	0.475	0.332	2.81	0.173	3.96	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.062	0.062	0.062	0.048	0.125	0.062	0.062
Pte.	% peso min ⁻¹	0.004	0.030	0.021	0.135	0.022	0.247	0.031
t _R ²	min	20.7	20.7	20.7	26.2	35.4	20.7	20.7
t _F	min	86	86	86	86	86	86	86
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.000	0.363	0.046	0.409	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	5.09	0.646	5.74	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.257	0.042	0.299	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	3.60	0.591	4.19	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	71	92	73	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50*Variables de operación*

t _{muerto}	min	20.7
t _{RES}	min	30.9
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	2.4
M _z	g	7.138
m _{TOT}	g min ⁻¹	1.66
t _{c M-C12}	min	153
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	88.7	85.9
S ₂ ²	%	11.3	14.1
	suma	100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-130.- Experimento LF-35. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.361	0.620	0.703	0.583	0.544
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.147	0.150	0.112	0.079	0.040
Pte.	% peso min ⁻¹	0.053	0.093	0.079	0.046	0.022
t _R ²	min	26.6	25.6	26.6	26.7	27.7
t _F	min	86	86	86	86	86
m _{ads}	g	0.007	0.005	0.032	0.133	0.213
q _{ads}	g/100 g _z	0.093	0.070	0.453	1.87	2.99
m _{rot}	g	0.036	0.050	0.069	0.058	0.06
q _{rot}	g/100 g _z	0.499	0.706	0.970	0.816	0.896
GS	%	538	1015	214	44	30

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

Tabla 5-131.- Experimento LF-36. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀	Mesitileno c/c ₀
12	0.000	0.015	0.010	0.002	0.022	0.001
14	0.008	0.002	0.000	0.000	0.003	0.000
16.2	0.009	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
18	0.006	0.002	0.000	0.000	0.000	0.001
20	0.010	0.003	0.010	0.000	0.000	0.003
22	0.147	0.060	0.090	0.000	0.000	0.039
24	0.402	0.203	0.246	0.013	0.000	0.149
26	0.368	0.363	0.397	0.098	0.000	0.310
28	0.571	0.567	0.591	0.292	0.010	0.524
30.3	0.739	0.749	0.764	0.493	0.027	0.718
32.2	0.854	0.854	0.918	0.622	0.214	0.831
34	0.882	0.910	0.923	0.708	0.504	0.883
36	0.936	0.954	0.960	0.791	0.749	0.939
38	0.954	0.971	0.971	0.844	0.831	0.976
40	1.004	0.991	1.115	0.877	0.851	0.987
42	0.992	1.001	1.002	0.909	0.861	1.008
44	0.979	1.003	1.013	0.922	0.867	1.000
46	1.009	0.994	0.994	0.927	0.874	1.001
48	0.953	0.978	0.982	0.928	0.887	1.001
50	0.973	0.999	1.006	0.945	0.903	1.003
52	1.010	1.009	1.075	0.960	0.911	1.010
54	0.996	0.957	1.013	0.956	0.902	1.009
56	1.006	1.010	1.015	0.970	0.920	1.015
58	1.013	0.995	1.003	0.956	0.919	0.993
60	0.958	0.991	1.061	0.961	0.935	1.006
62	0.949	0.970	1.030	0.940	0.915	0.983
64	0.976	0.993	1.001	0.964	0.930	1.002
66	1.000	1.000	1.000	0.967	0.931	1.000
68	0.976	0.970	0.975	0.939	0.907	0.980
70	1.005	0.992	0.998	0.964	0.942	0.996
72	0.951	0.931	0.988	0.961	0.947	1.002
74	0.938	0.970	0.975	0.950	0.936	0.988
76	0.997	1.003	1.005	0.977	0.957	1.010
78	0.988	0.985	0.993	0.961	0.940	0.992
80	0.980	0.973	1.034	0.955	0.937	0.985
82	0.929	0.956	0.969	0.943	0.935	0.969
84.1	0.952	0.971	0.973	0.957	0.954	0.979
86	0.961	0.965	0.964	0.947	0.934	0.982
88	0.977	0.924	0.996	0.967	0.953	0.993
90	0.962	0.973	0.976	0.949	0.935	0.970
92	0.975	0.993	1.062	0.982	0.974	1.010

Tabla 5-132.- Experimento LF-36. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
12	0.000	0.007	0.003	0.000	0.000
14	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
16.2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
18	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
22	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000
24	0.000	0.031	0.009	0.013	0.008
26	0.140	0.223	0.092	0.027	0.021
28	0.499	0.562	0.351	0.042	0.034
30.3	0.826	0.825	0.733	0.081	0.042
32.2	0.944	0.924	0.939	0.264	0.046
34	0.969	0.954	0.994	-	0.000
36	0.976	0.967	1.000	-	0.000
38	0.986	0.976	0.995	-	0.000
40	0.985	0.983	0.991	0.994	0.457
42	1.005	1.000	1.004	1.059	0.518
44	1.007	1.004	1.006	1.029	0.613
46	0.997	0.991	0.997	1.001	0.703
48	0.981	0.981	0.986	0.989	0.758
50	0.988	0.993	0.995	1.016	0.787
52	1.006	1.007	1.006	0.977	0.862
54	1.001	1.003	1.002	1.005	0.826
56	1.018	1.014	1.015	0.993	0.871
58	0.993	0.991	0.998	1.002	0.857
60	0.990	0.989	0.996	1.022	0.870
62	0.969	0.967	0.970	0.970	0.888
64	0.997	0.994	0.994	1.002	0.895
66	1.000	1.000	1.000	1.000	0.898
68	0.971	0.967	0.972	0.943	0.907
70	0.987	0.984	0.994	0.997	0.923
72	0.976	0.980	0.986	0.993	0.935
74	0.969	0.970	0.972	0.980	0.923
76	1.003	1.001	1.002	0.993	0.953
78	0.990	0.987	0.988	0.985	0.920
80	0.979	0.974	0.982	0.990	0.913
82	0.955	0.958	0.967	0.995	0.900
84.1	0.969	0.971	0.977	1.013	0.918
86	0.961	0.963	0.967	0.985	0.921
88	0.991	0.989	0.990	0.997	0.936
90	0.976	0.970	0.974	0.982	0.910
92	1.000	0.998	1.008	0.998	0.974

Tabla 5-133.- Experimento LF-36. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.154	1.189	0.826	7.02	0.432	9.91	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.091	0.097	0.092	0.079	0.139	0.084	0.100
Pte.	% peso min ⁻¹	0.014	0.115	0.076	0.551	0.060	0.829	0.050
t _R ²	min	19.9	21.0	20.4	24.4	29.8	22.7	21.5
t _F	min	92	92	92	92	92	92	92
m _{ads}	g	0.002	0.006	0.000	0.700	0.077	0.804	-
q _{ads}	g/100 g _z	0.013	0.049	0.000	5.99	0.658	6.88	-
m _{rot}	g	0.000	0.000	0.000	0.337	0.060	0.398	-
q _{rot}	g/100 g _z	0.000	0.000	0.000	2.88	0.517	3.40	-
GS	%	0.000	0.000	0.000	48	79	49	-

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50**Variables de operación**

t _{muerto}	min	21.5
t _{RES}	min	27.5
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	2.4
M _z	g	11.7
m _{TOT}	g min ⁻¹	1.69
t _{c M-C12}	min	99
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	87.2	84.7
S ₂ ²	%	9.6	15.2
	suma	96.8	99.9

¹ Selectividad a MM-C₁₂² Selectividad a n-C₁₃base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %**Tabla 5-134.- Experimento LF-36. Parámetros característicos (monometilparafinas).**

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.900	1.544	1.759	1.454	1.354
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.162	0.151	0.162	0.108	0.040
Pte.	% peso min ⁻¹	0.146	0.233	0.284	0.156	0.055
t _R ²	min	24.2	23.6	24.7	27.5	28.1
t _F	min	92	92	92	92	92
m _{ads}	g	0.009	0.011	0.024	0.138	0.406
q _{ads}	g/100 g _z	0.0745	0.0978	0.204	1.18	3.47
m _{rot}	g	0.041	0.054	0.093	0.146	0.150
q _{rot}	g/100 g _z	0.353	0.463	0.797	1.249	1.279
GS	%	474	473	390	106	37

¹ Mesitileno² c/c₀ = 0.03³ c/c₀ = 0.50

Tabla 5-135.- Experimento LF-37. Curvas de rotura (parafinas agrupadas y trazador).

t min	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀	Mesitileno c/c ₀
1	0.001	0.000	0.000
2	0.005	0.000	0.000
4	0.001	0.000	0.000
6	0.003	0.005	0.000
8	0.015	0.000	0.425
10	0.152	0.069	0.954
12	0.443	0.144	1.006
14	0.635	0.273	1.022
16	0.764	0.373	1.039
18	0.825	0.457	1.040
20	0.855	0.566	1.034
22	0.870	0.656	1.032
24	0.883	0.678	1.029
26	0.916	0.728	1.043
28	0.926	0.766	1.032
30.1	0.954	0.819	1.023
32	0.929	0.815	0.989
34	0.934	0.813	0.981
36	0.939	0.831	0.969
38.2	0.950	0.879	0.961
40	0.964	0.908	0.970
42	0.956	0.874	0.963
44.1	0.973	0.910	0.968
46	0.973	0.910	0.953
48	0.945	0.893	0.936
50.1	0.962	0.932	0.944
52.5	0.935	0.901	0.928
54	0.950	0.919	0.936
56	0.976	0.945	0.935
58	0.963	0.917	0.930
60	0.951	0.917	0.922
62	0.971	0.932	0.936
64	0.946	0.946	0.916
66.1	0.985	0.943	0.935
68	0.943	0.926	0.910
70	0.950	0.912	0.910
72	0.934	0.910	0.907
74	0.979	0.940	0.925
76	0.964	0.916	0.915
78	0.938	0.945	0.898
80	0.935	0.925	0.926
82	0.999	0.985	0.961
84	1.008	0.991	0.975

Tabla 5-136.- Experimento LF-37. Curvas de rotura (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
1	0.000	0.003	0.003	0.000	0.000
2	0.000	0.013	0.004	0.003	0.002
4	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000
6	0.000	0.011	0.002	0.000	0.000
8	0.000	0.013	0.012	0.024	0.023
10	0.116	0.223	0.210	0.100	0.067
12	0.547	0.712	0.617	0.188	0.080
14	0.839	0.975	0.859	0.304	0.125
16	1.014	1.106	1.003	0.435	0.190
18	1.076	1.125	1.058	0.543	0.257
20	1.082	1.109	1.067	0.637	0.320
22	1.070	1.087	1.054	0.699	0.384
24	1.070	1.089	1.044	0.745	0.416
26	1.090	1.095	1.061	0.799	0.488
28	1.070	1.066	1.052	0.851	0.550
30.1	1.065	1.063	1.061	0.877	0.671
32	1.027	1.025	1.017	0.900	0.639
34	1.031	1.033	1.014	0.903	0.654
36	1.029	1.023	1.012	0.918	0.684
38.2	1.019	1.013	1.013	0.916	0.770
40	1.017	1.022	1.017	0.976	0.761
42	1.014	1.015	1.001	0.952	0.774
44.1	1.044	1.047	1.021	0.958	0.777
46	1.033	1.031	1.016	0.967	0.800
48	0.982	0.981	0.978	0.958	0.810
50.1	0.996	0.997	0.987	0.973	0.842
52.5	0.982	0.985	0.958	0.927	0.814
54	0.999	0.998	0.977	0.937	0.826
56	1.017	1.013	1.001	0.967	0.870
58	0.979	0.982	0.979	0.985	0.875
60	0.967	0.977	0.962	0.958	0.880
62	0.999	1.009	0.981	0.968	0.892
64	0.984	0.993	0.961	0.931	0.854
66.1	0.999	1.002	1.000	0.991	0.925
68	0.954	0.959	0.946	0.959	0.887
70	0.957	0.962	0.954	0.965	0.908
72	0.953	0.964	0.940	0.925	0.883
74	1.010	1.007	0.992	0.967	0.915
76	0.970	0.975	0.970	0.972	0.929
78	0.934	0.950	0.936	0.950	0.913
80	0.938	0.962	0.934	0.930	0.909
82	1.022	1.029	1.006	0.988	0.947
84	1.027	1.024	1.017	1.002	0.967

Tabla 5-137.- Experimento LF-37. Parámetros característicos (parafinas agrupadas y trazador).

Parámetro		TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador ¹
C ₀	% peso	0.0047	0.036	0.025	0.213	0.0131	0.300	0.50
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.202	0.202	0.202	0.112	0.051	0.202	0.202
Pte.	% peso min ⁻¹	0.001	0.007	0.005	0.024	0.001	0.060	0.101
t _R ²	min	-	-	-	8.1	8.4	4.4	4.4
t _F	min	84	84	84	84	84	84	84
m _{ads}	g	-	-	-	0.085	0.012	0.097	-
q _{ads}	g/100 g _z	-	-	-	3.95	0.562	4.51	-
m _{rot}	g	-	-	-	0.052	0.003	0.055	-
q _{rot}	g/100 g _z	-	-	-	2.40	0.158	2.56	-
GS	%	-	-	-	61	28	57	-

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

Variables de operación

t _{muerto}	min	4.4
t _{RES}	min	10.7
ρ _v	g cm ⁻³	0.692
Q _v	cm ³ min ⁻¹	9.4
M _z	g	2.162
m _{TOT}	g min ⁻¹	6.50
t _{c M-C12}	min	156
T _{lecho}	°C	155

Selectividad de adsorción

		saturación	rotura
S ₁ ¹	%	87.5	93.8
S ₂ ²	%	12.5	6.2
suma		100.0	100.0

¹ Selectividad a MM-C₁₂

² Selectividad a n-C₁₃

base: DM-C₁₁ + MM-C₁₂ + n-C₁₃ = 100 %

Tabla 5-138.- Experimento LF-37. Parámetros característicos (monometilparafinas).

Parámetro		2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂
C ₀	% peso	0.0273	0.0468	0.0533	0.0440	0.0410
d(c/c ₀)/dt ³	min ⁻¹	0.186	0.211	0.178	0.055	0.033
Pte.	% peso min ⁻¹	0.005	0.010	0.009	0.002	0.001
t _R ²	min	8.6	8.0	8.0	8.0	8.3
t _F	min	100	100	100	100	100
m _{ads}	g	0.000	0.000	0.002	0.029	0.058
q _{ads}	g/100 g _z	0.019	0.000	0.105	1.338	2.68
m _{rot}	g	0.005	0.007	0.008	0.007	0.007
q _{rot}	g/100 g _z	0.242	0.326	0.378	0.316	0.324
GS	%	1261	0.0	359	24	12

¹ Mesitileno

² c/c₀ = 0.03

³ c/c₀ = 0.50

**Tabla 5-139.- Experimento LF-38. Curvas de salida
(parafinas agrupadas y trazador).**

t min	TM-C ₁₀ c/c ₀	DM-C ₁₁ c/c ₀	Et-C ₁₁ c/c ₀	MM-C ₁₂ c/c ₀	n-C ₁₃ c/c ₀	Mesitileno c/c ₀
1	0.00697	0.02058	0.00737	0.00291	0.00340	0.00069
2	0.00011	0.00145	0.00009	0.00052	0.00007	0.00021
3	0.00348	0.00031	0.00049	0.00007	0.00000	0.00166
4	0.00869	0.01783	0.00337	0.00000	0.00000	0.00202
5	0.00491	0.00724	0.01229	0.00000	0.00000	0.00659
6	0.00345	0.01411	0.02085	0.00000	0.00000	0.04665
7	0.01121	0.03095	0.03591	0.00469	0.00026	0.14014
8	0.01410	0.05023	0.05130	0.01285	0.00000	0.24838
9	0.01038	0.06838	0.06386	0.02364	0.00000	0.33530
10.4	0.01120	0.08006	0.06976	0.09910	0.00017	0.39075
11.4	0.01054	0.06707	0.05782	0.12480	0.00030	0.31414
12.4	0.00782	0.04853	0.04064	0.11597	0.00003	0.21931
13.4	0.00880	0.03363	0.03133	0.09636	0.00015	0.13622
14.4	0.00815	0.02785	0.02542	0.07823	0.00041	0.07839
15.4	0.00817	0.02603	0.02123	0.06867	0.00065	0.05984
16.4	0.00877	0.01759	0.01271	0.05450	0.00169	0.02986
17.4	0.00597	0.01590	0.01312	0.04876	0.00013	0.01555
18.4	0.00498	0.01420	0.01051	0.03985	0.00116	0.00923
19.4	0.00900	0.04185	0.01191	0.04783	0.00142	0.00615
20.4	0.00705	0.01636	0.01045	0.07580	0.00044	0.00507
21.4	0.00284	0.01931	0.00690	0.24096	0.00085	0.00499
22.4	0.00339	0.02383	0.00703	0.54852	0.00170	0.00453
23.4	0.00185	0.01783	0.00588	0.75363	0.00642	0.00489
24.4	0.00122	0.01445	0.00600	0.75947	0.02066	0.00488
25.4	0.00112	0.01408	0.00725	0.46103	0.03554	0.00381
26.4	0.00018	0.00996	0.00551	0.18897	0.04380	0.00299
27.4	0.00102	0.00831	0.00476	0.08039	0.04390	0.00223
28.4	0.00043	0.00634	0.00544	0.03543	0.03452	0.00166
29.4	0.00048	0.00306	0.00170	0.02029	0.02305	0.00146
30.4	0.00052	0.00474	0.00534	0.02131	0.01446	0.00162
31.4	0.00047	0.00069	0.00266	0.01588	0.00965	0.00144
32.4	0.00146	0.00607	0.00082	0.01579	0.00501	0.00098
33.4	0.00067	0.00277	0.00267	0.01403	0.00260	0.00152
34.4	0.00010	0.00362	0.00583	0.01260	0.00176	0.00096
35.4	0.00072	0.00358	0.00610	0.01107	0.00123	0.00080
36.4	0.00039	0.00279	0.00203	0.00631	0.00079	0.00057
37.4	0.00065	0.00172	0.00408	0.01172	0.00068	0.00108
38.4	0.00110	0.00120	0.00239	0.01121	0.00043	0.00087
39.4	0.00050	0.00129	0.00233	0.00767	0.00057	0.00045
41.4	0.00092	0.00311	0.00276	0.01486	0.00060	0.00049
43.4	0.00163	0.00734	0.00442	0.01144	0.00030	0.00069
45.4	0.00050	0.00173	0.00094	0.00875	0.00040	0.00048
47.4	0.00183	0.00093	0.00000	0.00481	0.00031	0.00038
49.4	0.00121	0.00125	0.00314	0.00791	0.00015	0.00041
53.4	0.00239	0.00116	0.00294	0.00422	0.00000	0.00107
57.4	0.00064	0.00246	0.00448	0.00782	0.00023	0.00033
61.4	0.00044	0.00161	0.00190	0.00274	0.00006	0.00033

Tabla 5-140.- Experimento LF-38. Curvas de salida (monometilparafinas).

t min	2 M-C ₁₂ % peso	3 M-C ₁₂ % peso	4 M-C ₁₂ % peso	5 M-C ₁₂ % peso	6 M-C ₁₂ % peso
1	0.00000	0.00056	0.00000	0.00000	0.00231
2	0.00000	0.00000	0.00005	0.00000	0.00046
3	0.00000	0.00000	0.00007	0.00000	0.00000
4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00302	0.00132
8	0.00000	0.00070	0.00196	0.00534	0.00421
9	0.00000	0.00461	0.00488	0.00763	0.00561
10.4	0.00931	0.04114	0.03160	0.00887	0.00656
11.4	0.01542	0.05239	0.04134	0.00789	0.00587
12.4	0.01591	0.04788	0.04039	0.00582	0.00430
13.4	0.01391	0.03861	0.03490	0.00434	0.00324
14.4	0.01159	0.02977	0.02879	0.00396	0.00295
15.4	0.00998	0.02605	0.02569	0.00341	0.00255
16.4	0.00826	0.01984	0.02159	0.00285	0.00116
17.4	0.00743	0.01701	0.01866	0.00271	0.00219
18.4	0.00663	0.01357	0.01594	0.00155	0.00157
19.4	0.00916	0.01512	0.01716	0.00528	0.00000
20.4	0.01383	0.02746	0.02759	0.00269	0.00305
21.4	0.04487	0.09848	0.08545	0.00848	0.00000
22.4	0.10282	0.19906	0.20430	0.03263	0.00000
23.4	0.12099	0.14622	0.21878	0.20654	0.03124
24.4	0.06492	0.05288	0.09536	0.27143	0.23736
25.4	0.02231	0.01757	0.02849	0.14761	0.22358
26.4	0.00870	0.00811	0.01106	0.04700	0.10650
27.4	0.00578	0.00516	0.00672	0.01749	0.04220
28.4	0.00138	0.00397	0.00472	0.00813	0.01598
29.4	0.00141	0.00232	0.00315	0.00487	0.00779
30.4	0.00348	0.00361	0.00364	0.00421	0.00559
31.4	0.00207	0.00226	0.00341	0.00335	0.00423
32.4	0.00243	0.00265	0.00330	0.00301	0.00385
33.4	0.00225	0.00270	0.00297	0.00239	0.00326
34.4	0.00247	0.00299	0.00309	0.00226	0.00136
35.4	0.00166	0.00231	0.00289	0.00229	0.00154
36.4	0.00097	0.00089	0.00139	0.00136	0.00148
37.4	0.00222	0.00176	0.00269	0.00230	0.00232
38.4	0.00192	0.00213	0.00249	0.00170	0.00262
39.4	0.00166	0.00170	0.00182	0.00145	0.00076
41.4	0.00283	0.00443	0.00306	0.00197	0.00213
43.4	0.00117	0.00267	0.00293	0.00203	0.00232
45.4	0.00217	0.00189	0.00234	0.00000	0.00216
47.4	0.00071	0.00072	0.00137	0.00057	0.00131
49.4	0.00131	0.00150	0.00195	0.00139	0.00151
53.4	0.00056	0.00057	0.00109	0.00083	0.00103
57.4	0.00086	0.00199	0.00232	0.00078	0.00172
61.4	0.00019	0.00043	0.00080	0.00034	0.00092

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES UTILIZADOS

6.1.1 ESTABILIDAD TÉRMICA: SELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.

En las figuras 6-1 a 6-6 se presentan los análisis termogravimétricos realizados sobre tamices representativos de cada tipo de estructura utilizada este trabajo. El grado de repetibilidad del ensayo se evaluó repitiéndolo para la muestra Sil1 (Figura 6-4).

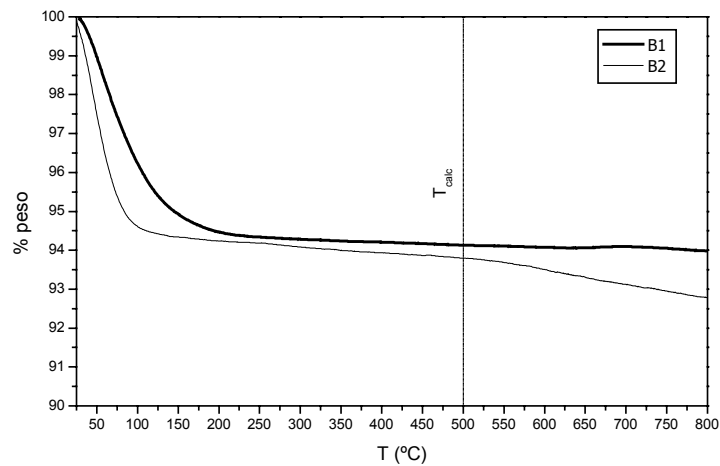


Figura 6-1.-TG. Estructura BEA (Si/Al nominal = 12.5, 125)

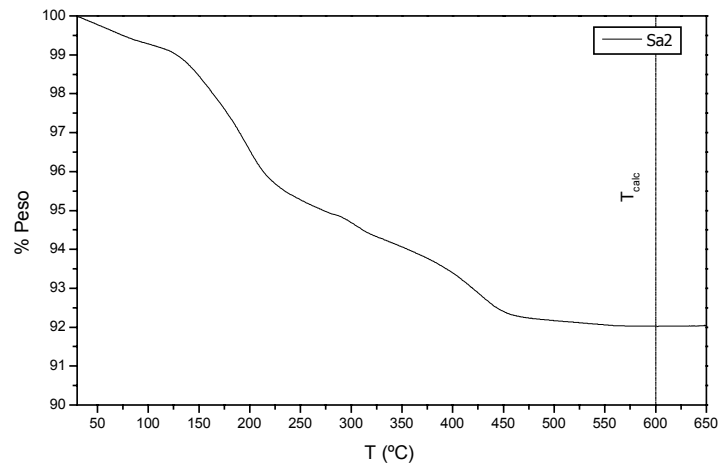


Figura 6-2.- TG. Estructura AEL

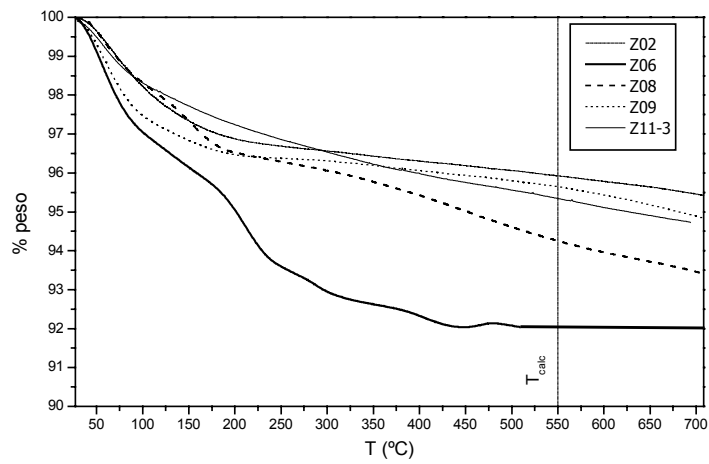


Figura 6-3.- TG. Estructura MFI (ZSM-5 ácidas, Si/Al nominal = 13, 27.5, 45, 200).

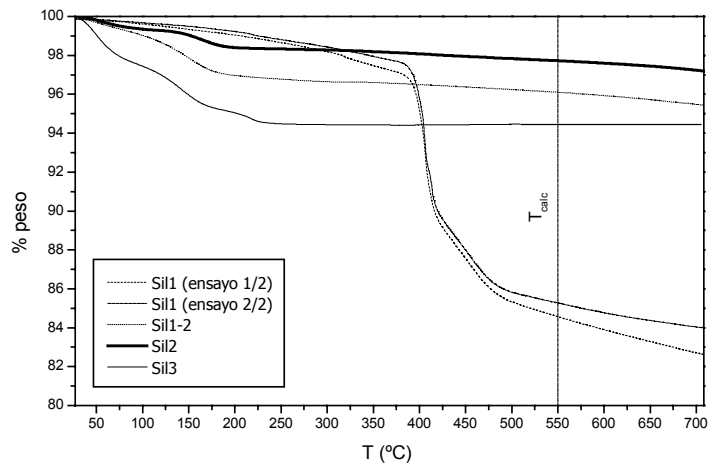


Figura 6-4.- TG. Estructura MFI (Silicalitas)

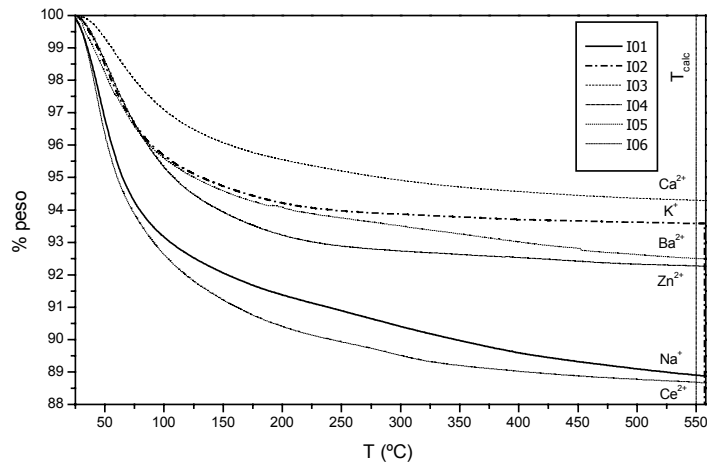


Figura 6-5.- TG. Estructura MFI (ZSM-5 intercambiadas, Si/Al nominal = 15)

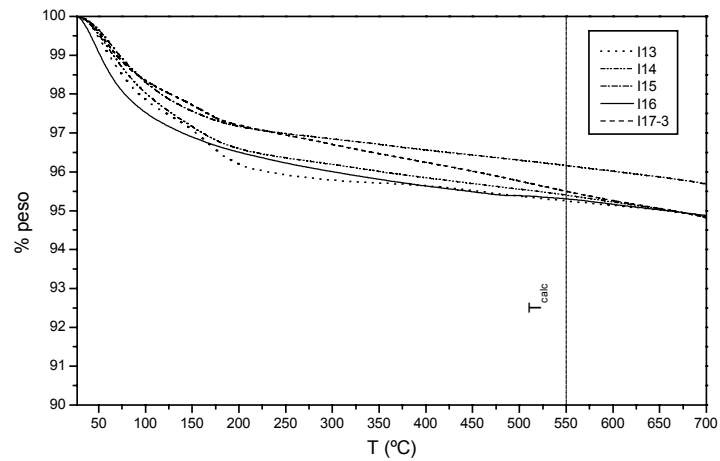


Figura 6-6.- TG. Estructura MFI (ZSM-5 intercambiadas, Si/Al nominal = 25, 200)

Los materiales ensayados han mostrado uno de estos dos tipos de comportamientos:

- 1) La pérdida de peso se produce fundamentalmente entre $T_0 = T_{amb}$ y $T = 100-150$ °C.

Se presenta en los materiales BEA (Figura 6-1) y en la mayoría de materiales MFI (figuras 6-3 a 6-6), con una pérdida de peso final pequeña ($\approx 5-7$ %), y un descenso pronunciado en torno a $T = 100$ °C que puede atribuirse principalmente a la pérdida de la humedad adsorbida.

- 2) Se observan pérdidas de peso significativas a temperaturas superiores a las mencionadas:

Muestras Sa1 y Z06: El proveedor suministró la muestra Sa1 sin calcinar, por lo que las pérdidas de peso observadas se deben a la eliminación de restos del proceso de síntesis; la misma razón podría explicar el comportamiento de la muestra Z06.

Muestra Sil1: Tras la calcinación, se observó la aparición de puntos oscuros homogéneamente distribuidos en el seno de la carga calcinada (blanca), lo que presumiblemente se debe a la pirólisis de restos del promotor de síntesis liberado durante la calcinación. Esto se corresponde con la gran pérdida de peso observada en este material en torno a $T = 400$ °C. Sin embargo, una vez calcinada y después aglomerada (muestra Sil1-2, Figura 6-4), la curva TG fue similar al resto de Silicalitas, señal de que dichos restos se eliminaron completamente mediante calcinación.

Como consecuencia de estos resultados, se seleccionaron las siguientes temperaturas de calcinación para los adsorbentes utilizados, según su estructura: 500 °C (estructura BEA), 550 °C (estructura MFI) y 600 °C (estructura AEL).

6.1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA: IDENTIFICACIÓN DEL MATERIAL Y EFECTO DE LA CALCINACIÓN.

La estructura de todas las muestras pudo identificarse con precisión mediante DRX, por comparación con patrones (Baerlocher y col., 2001). Todas las muestras, incluso las aglomeradas, presentaron picos bien definidos, tal y como se aprecia en las figuras 6-7 a 6-15.

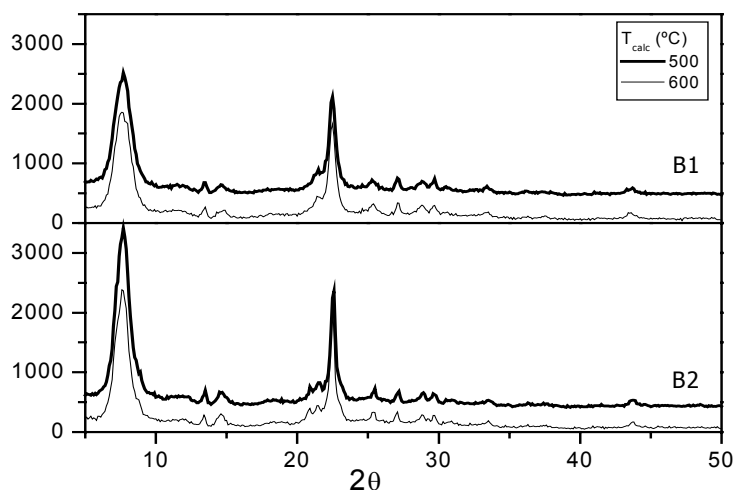


Figura 6-7.- DRX. Estructura BEA

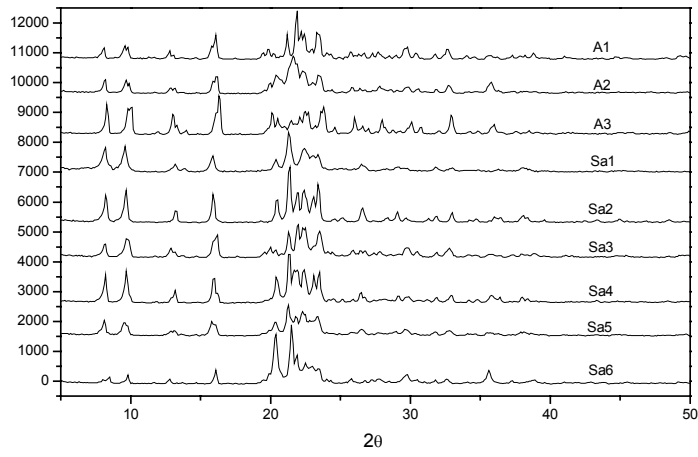


Figura 6-8.- DRX. Estructura AEL

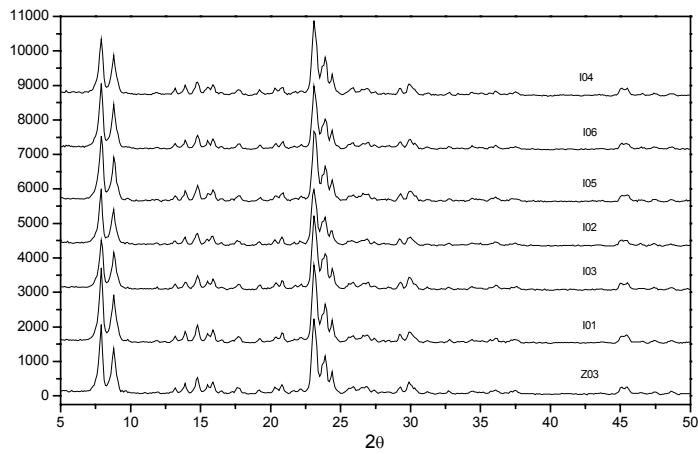


Figura 6-9.- DRX. Estructura MFI (ZSM-5 intercambiadas, Si/Al nominal = 15)

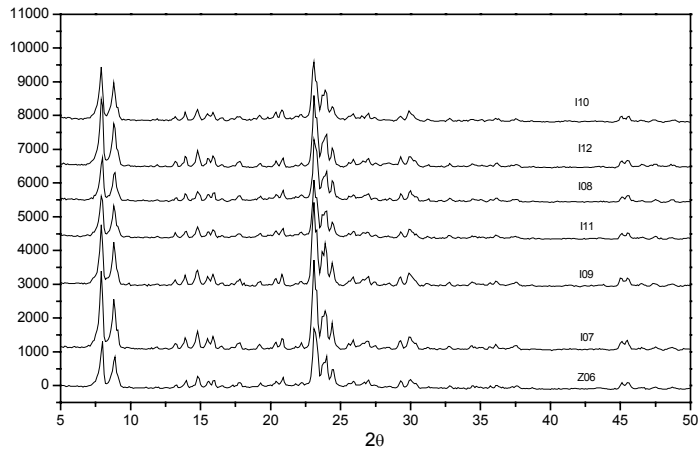


Figura 6-10.- DRX. Estructura MFI (ZSM-5 intercambiadas, Si/Al nominal = 27.5)

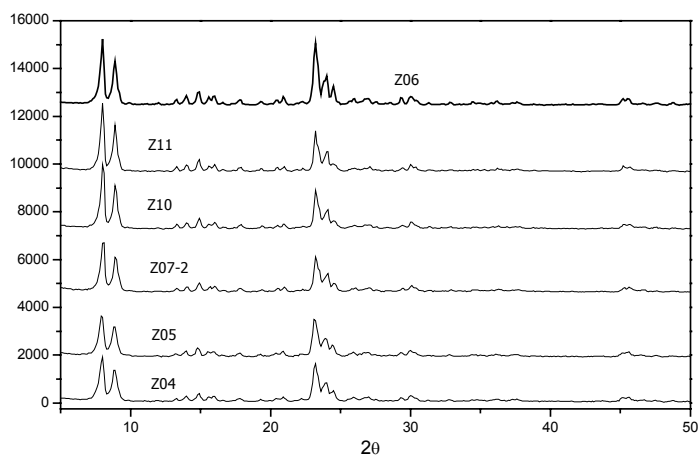


Figura 6-11.- DRX. Estructura MFI (ZSM-5 ácidas, Si/Al nominal = 24-200)

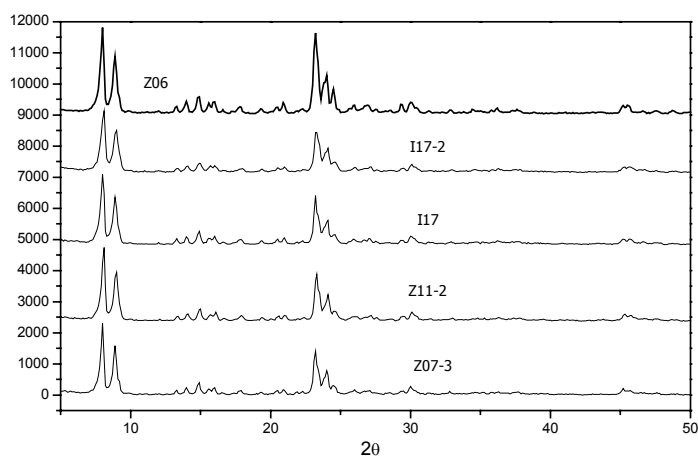


Figura 6-12.- DRX. Estructura MFI (ZSM-5 ácidas e intercambiadas, Si/Al nominal = 45 y 200)

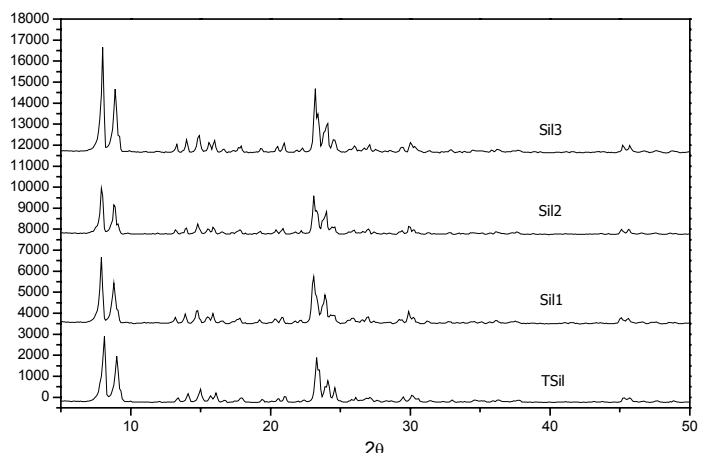


Figura 6-13.- DRX. Estructura MFI (Silicalitas y Ti-Silicalita)

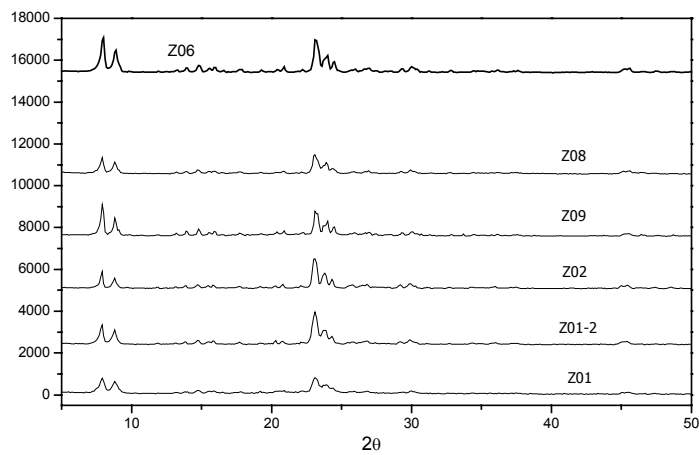


Figura 6-14.- DRX. Estructura MFI (ZSM-5 ácidas, Si/Al nominal = 12.5, 45)

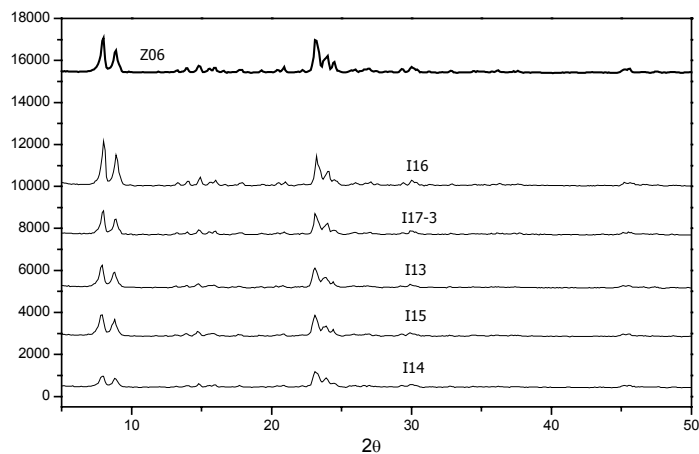


Figura 6-15.- DRX. Estructura MFI (ZSM-5 intercambiadas y aglomeradas, Si/Al nominal = 25, 200)

Para cada estructura, pueden hacerse los siguientes comentarios:

- Estructura BEA: Con la zeolita Beta (Figura 6-7), se probaron dos temperaturas de calcinación comprobándose que un aumento de la temperatura entre 500 y 600 °C no produce el colapso de la estructura, siendo los difractogramas muy similares y característicos ambos de la estructura BEA.
- Estructura AEL: Las muestras de SAPOs y AIPOs presentan patrones representativos de la estructura AEL (Figura 6-8), con alguna discrepancia en la altura de los picos principales para la muestra A3. Con respecto a las muestras SAPO, la de mayor cristalinidad fue la muestra Sa2.
- Estructura MFI: Todas las muestras ensayadas presentan patrones representativos de esta estructura. En el caso de los materiales puros, no intercambiados, las diferencias en altura

de los máximos de difracción pueden deberse a una menor cristalinidad del material o a diferencias morfológicas de los cristales de estos productos. En particular, para las Silicalitas y Ti-Silicalita (Figura 6-13), no se aprecian diferencias significativas de cristalinidad. En cuanto a las zeolitas ZSM-5 intercambiadas, los difractogramas de los adsorbentes preparados por intercambio parecen indicar que todos ellos conservan su estructura, si bien la presencia de los distintos cationes afecta a la intensidad relativa de las máximos de difracción de los distintas muestras.

Finalmente, de la observación conjunta de las termogravimetrías realizadas sobre las distintas muestras (figuras 6-1 a 6-6), se puede comprobar que las temperaturas de calcinación escogidas (T_{calc}) fueron suficientemente altas como para eliminar completamente tanto la humedad como residuos adsorbidos, previamente al ensayo. Asimismo, el ensayo DRX, por su parte, confirma que las temperaturas son suficientemente bajas como para no destruir la estructura. Temperaturas de calcinación semejantes pueden encontrarse en distintas referencias (Arik y col., 2003; Zhao y col., 1998). Asimismo, debido a que tras la calcinación la única pérdida significativa (debida a la humedad) se encuentra en el intervalo 100-150 °C, puede afirmarse que la etapa de desorción térmica en el ensayo en lecho fijo (llevada a cabo a $T_{lecho} = 300$ °C) resulta suficiente para garantizar que el lecho contiene adsorbente puro al comienzo de la operación.

6.1.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA, PROPORCIÓN DE AGLOMERANTE Y GRADO DE INTERCAMBIO

De los resultados de composición elemental de las distintas muestras determinados por FRX, Tablas 5-1 a 5-6, en las tablas 6-1 y 6-2 se presentan los valores de la relación Si/Al (mol/mol), proporción de aglomerante (% peso) y grado de intercambio (GI, %) calculados a partir de ellos.

Tabla 6-1.- Ensayo FRX. Materiales basados en P, O y Al (estructura AEL)

Muestra	Si/Al mol/mol	P/Al mol/mol	P % mol ⁽¹⁾	Si % mol ⁽¹⁾	Al % mol ⁽¹⁾	P+O+Al +Si %peso
Sa1	0.039	0.756	42.1	2.17	55.7	99.9
Sa2	0.054	0.952	47.5	2.67	49.9	99.9
Sa3	0.051	0.978	48.2	2.53	49.3	99.8
Sa4	0.048	0.938	47.2	2.42	50.4	99.9
Sa5	0.054	0.912	46.4	2.72	50.9	99.8
Sa6	0.052	1.001	48.8	2.54	48.7	99.9
A1	0.0040	0.997	49.8	0.198	50.0	99.9
A2	0.0018	0.935	48.3	0.091	51.6	98.4
A3	0.0028	0.951	48.7	0.140	51.2	98.0

⁽¹⁾ Base de cálculo: $P + Si + Al = 100\% \text{ mol}$

Tabla 6-2.- Ensayo FRX. Materiales basados en Si, O y Al (Estructuras BEA y MFI)

Muestra	Si/Al mol/mol		Cación	Concentración de cación		Zeolita % peso	GI %	polvo	Si+O+Al +Me %peso
	Nominal	Real		mol/kg _z	%peso				
Estructura BEA									
B1	12.5	12.5	H ⁺	0.99	0.100	100	100	*	99.3
B2	125	106	H ⁺	0.10	0.011	100	100	*	99.3
B3	12.5	2.54	H ⁺	0.82	0.083	83.5	100		99.5
B4	125	117	H ⁺	0.10	0.011	100	100		99.6
Estructura MFI									
I01	15	18.6	Na ⁺	0.478	1.10	100.8	58		99.7
I02	15	18.8	K ⁺	0.578	2.26	100.8	70		99.6
I03	15	18.1	Ca ²⁺	0.307	1.23	100.7	74		99.8
I04	15	19.2	Zn ²⁺	0.251	1.64	100.9	61		99.7
I05	15	19.3	Ba ²⁺	0.231	3.17	100.9	57		99.6
I06	15	17.2	Ce ²⁺	0.166	2.33	100.5	41		99.6
I07	27.5	33.5	Na ⁺	0.261	0.60	100.4	56		99.7
I08	27.5	37.4	K ⁺	0.304	1.19	100.6	66		99.7
I09	27.5	27.4	Ca ²⁺	0.169	0.68	100.0	73		99.8
I10	27.5	37.6	Zn ²⁺	0.122	0.80	100.6	53		99.7
I11	27.5	36.4	Ba ²⁺	0.092	1.27	100.6	40		99.6
I12	27.5	27.6	Ce ²⁺	0.216	3.03	100.0	96		99.5
I13	25	3.25	Ca ²⁺	0.157	0.629	85.3	73		99.7
I14	25	3.20	Ba ²⁺	0.181	2.48	85.3	86		99.5
I15	25	3.14	K ⁺	0.343	1.34	84.9	80		99.6
I16	200	2.13	Na ⁺	0.261	0.600	76.5	526		99.8
I17	200	2.19	Ca ²⁺	0.114	0.459	77.0	457		99.7
I17-2	200	2.05	Ca ²⁺	0.049	0.195	75.6	197		99.8
I17-3	200	2.16	Ca ²⁺	0.210	0.843	76.8	846		99.7
Si1	∞	294.7	-	-	-	100	-	*	99.1
Si1-2	∞	294.7	-	-	-	83	-		-
Si2	∞	317.8	-	-	-	100	-	*	99.6
Si2-2	∞	318.0	-	-	-	100	-		99.7
Si3	∞	∞	-	-	-	100	-	*	98.7
TSil	∞	∞	Ti ⁽¹⁾	0.386	1.85	100	-	*	98.9
Z01	12.5	13.0	H ⁺	1.00	0.101	100	100	*	99.7
Z01-2	12.5	12.3	H ⁺	1.00	0.101	100	100	*	99.6
Z02	12.5	16.0	H ⁺	1.00	0.101	101	100	*	99.5
Z03	15	17.1	H ⁺	0.842	0.085	101	100	*	99.8
Z04	24	3.69	H ⁺	0.465	0.047	87.1	100		99.4
Z05	25	3.24	H ⁺	0.436	0.044	85.1	100		99.5
Z06	27.5	29.7	H ⁺	0.465	0.047	100	100	*	99.8
Z07	45	2.33	H ⁺	0.228	0.023	78.9	100		99.5
Z07-2	45	2.34	H ⁺	0.228	0.023	78.9	100		99.7
Z08	45	2.27	H ⁺	0.228	0.023	78.4	100		99.6
Z09	45	53.6	H ⁺	0.287	0.029	100	100	*	99.6
Z10	120	2.32	H ⁺	0.089	0.009	78.0	100		99.7
Z11	200	1.98	H ⁺	0.050	0.005	74.9	100		99.6
Z11-2	200	1.97	H ⁺	0.050	0.005	74.9	100		99.5
Z11-3	200	1.85	H ⁺	0.050	0.005	73.7	100		99.5

⁽¹⁾ Ti no intercambiado, sino sustituido isomórficamente por Si estructural.

En dichas tablas se aprecia que:

a) Composición elemental:

- Relación Si/Al real: Aunque en los materiales puros la relación Si/Al nominal (la especificada por el proveedor) es similar a la real (la determinada a partir de los datos de FRX), en la mayoría de las muestras aglomeradas, la relación molar Si/Al real resulta muy baja, y claramente inferior a la nominal. Esto tiene que deberse necesariamente al aglomerante empleado, rico en Al. Dado que todas las muestras eran blancas tras la calcinación, probablemente el aglomerante empleado está constituido mayoritariamente por alúmina, Al_2O_3 (la aglomeración con arcillas produce una coloración pardo-marrón).
- Aunque el ensayo FRX no detecta el hidrógeno, la proporción de este elemento calculada para los materiales ácidos (suponiendo un GI del 100%) resultó coherente con el cierre del balance de materia.
- En cuanto a las Silicalitas y Ti-Silicalita ensayadas, solamente las sintetizadas en este trabajo (muestras Sil3 y TSil) presentaron una relación Si/Al real = ∞ . El resto de Silicalitas se suministraron con una relación Si/Al nominal mínima garantizada, que el ensayo FRX demostró no ser despreciable.
- SAPOs: En algunos casos el Si sustituye no solamente a átomos de P en el AIPO de partida, sino a átomos de Al y P, en un grado similar.

b) Proporción de aglomerante (% peso):

- Los materiales ZSM-5 proporcionados por Süd-Chemie están aglomerados con Al_2O_3 pura o con mínimos aditivos (menos del 0.6 % peso), puesto que el balance de materia cierra prácticamente al 100% en todos los casos (Tabla 6-2). La proporción de aglomerante (13 a 26 % peso) aumenta con la relación Si/Al para las zeolitas ZSM-5, según se refleja en la Figura 6-16. Esta tendencia puede deberse a la mayor hidrofobicidad de la ZSM-5 a medida que descende su contenido en Al, lo cual hace más difícil su aglomeración con Al_2O_3 .
- Se ha comprobado asimismo que el proceso de reducción de tamaño y tamizado de los adsorbentes aglomerados no afectó a la composición química de la fracción utilizada en el ensayo en lecho fijo.
- Las muestras B4 y Sil2-2 presentan relaciones Si/Al nominal y real prácticamente coincidentes, al prepararse por compactación del material puro.

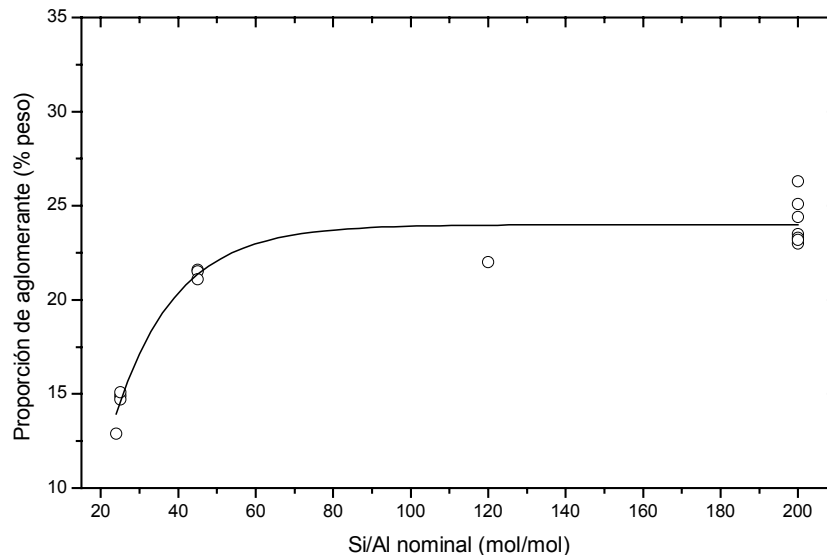


Figura 6-16.- Zeolitas ZSM-5 aglomeradas. Proporción de aglomerante

Por todo ello, en los Apartados 6.3.1, 6.3.2 y 6.4 la capacidad de adsorción se ha expresado referida a la cantidad de tamiz en la muestra, para descontar el efecto diluyente del aglomerante y poder realizar así una correcta comparación entre capacidades de adsorción de materiales puros y aglomerados.

c) Grado de Intercambio (GI, %):

- Los cationes presentes en las muestras I16, I17, I17-2 e I17-3 no están incorporados exclusivamente a la estructura zeolítica, ya que el GI para todos ellos es muy superior al 100%. Dichos elementos pueden estar incorporados al material en el espacio mesoporoso del aglomerante, o adsorbidos.
- Las restantes muestras presentan GI significativamente inferiores a 100 %, lo cual es de esperar sobre todo para los cationes divalentes, difíciles de intercambiar completamente (McAleer y col., 1991).
- Una mayor concentración de centros ácidos inicial (que se corresponde con una relación Si/Al inferior) no se traduce en un aumento del GI. Por lo tanto, para minimizar la concentración de centros ácidos es recomendable siempre partir de la zeolita con mayor relación Si/Al posible.
- No se aprecia una influencia significativa del diámetro ni del tipo del catión intercambiado (divalente o monovalente).

6.1.4 TAMAÑO DE PARTÍCULA Y MORFOLOGÍA CRISTALINA.

Las muestras aglomeradas fueron suministrados en pellets extruidos de tamaño muy superior al empleado usualmente a escala industrial. Por tanto, se procedió a reducir su tamaño y a seleccionar las fracciones adecuadas. De acuerdo con el tipo de ensayo y cantidad de muestra recibida, las muestras reducidas de tamaño pueden dividirse en tres grandes grupos:

1. Pulverizadas ("a.p."): Utilizadas en en ensayo en tanque agitado.
2. Fracción con tamaño $d_p = +0.71 - 0.83$ mm ("a.r."): Utilizadas en ensayo en tanque agitado, para investigar la influencia del tamaño de partícula sobre la capacidad y selectividad de adsorción por comparación con las muestras pulverizadas.
3. Fracción con tamaño $d_p = +0.294 - 1.19$ mm: Utilizadas en el ensayo en lecho fijo. En la Tabla 6-3 se presentan los resultados de distribución de tamaño obtenidos, el tamaño medio de partícula correspondiente y la densidad de lecho. Estos parámetros resultaron muy similares para todas las fracciones introducidas al lecho; únicamente existe una diferencia en la densidad de lecho para la muestra Sil2-2 (0.78 g cm^{-3}), compactada, frente al resto de muestras MFI ($0.49-0.55 \text{ g cm}^{-3}$), aglomeradas, debido a que el aglomerante (Al_2O_3) tiene menor densidad que el tamiz puro. Todas las fracciones introducidas al lecho presentaron una buena resistencia mecánica.

Tabla 6-3.- Distribución de tamaños de adsorbentes empleados en ensayo en lecho fijo. %peso rechazado por tamiz

Luz tamiz (mm)	Z07-2 (1/2)	Z07-2 (2/2)	Z11-3 (1/2)	Z11-3 (2/2)	I16	I17-2	I13	I14	I15	I16-2	Sil1-2	Sil2-2
<i>Rechazado</i>												
-0,294	29,7	25,0	32,6	31,3	32,7	28,0	11,2	9,3	10,2	25,6	5,0	19,0
<i>Lecho</i>												
+0.294 -0.417	4,4	4,5	6,6	6,0	6,0	5,4						
+0.417 -0.500	6,8	6,7	9,2	7,62	8,3	7,5						
+0.500 -0.710	17,6	15,7	19,0	14,8	16,7	15,2	88,8	90,7	89,8	74,4	95,0	81,0
+0.710 -0.840	9,9	10,9	9,9	8,7	8,6	8,53						
+0.840 -1.000	20,3	25,4	20,1	20,2	20,3	19,3						
+1.000 -1.190	11,3	11,9	2,7	11,2	7,4	16,0						
<i>total</i>	70,3	75,0	67,4	68,7	67,3	72,0	88,8	90,7	89,8	74,4	95,0	81,0
d_p medio (mm)	0,77	0,79	0,70	0,76	0,74	0,79	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
ρ_{ap} (g cm^{-3}) [*]	0,56	0,56	0,54	0,54	0,54	0,56	0,55	0,52	0,53	0,53	0,49	0,78

* Medido mediante pesada de 10 cm^3 vertidos de en probeta.

A nivel nanométrico, se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología y la distribución de tamaño de los cristales de materiales MFI preparadas por distintos proveedores y para las relaciones Si/Al nominales extremas utilizadas: ZSM-5 con Si/Al nominal = 12.5 (muestra Z01-2) y Silicalitas (muestras Sil1 y Sil3). En las figuras 6-17 a 6-19 se

presentan las microfotografías sobre tres muestras en polvo. Las diferencias fundamentales encontradas fueron:

- Los cristales de Sil3 son irregulares, presentan una amplia distribución de tamaños (0,8-4,4 μm) y un tamaño medio mucho menor que los de la Sil1 ($\cong 6 \mu\text{m}$). Este menor tamaño podría favorecer la difusividad intracristalina de los adsorbatos y por tanto mejorar la capacidad de adsorción a rotura en ensayo en lecho fijo.
- Mientras que el tamiz Z01-2 (Süd-Chemie) presenta una amplia distribución de tamaños, los cristales de la muestra Sil1 (TRICAT) tienen una forma y una distribución de tamaños muy regular y mucho mayor en promedio a los del Z01-2.

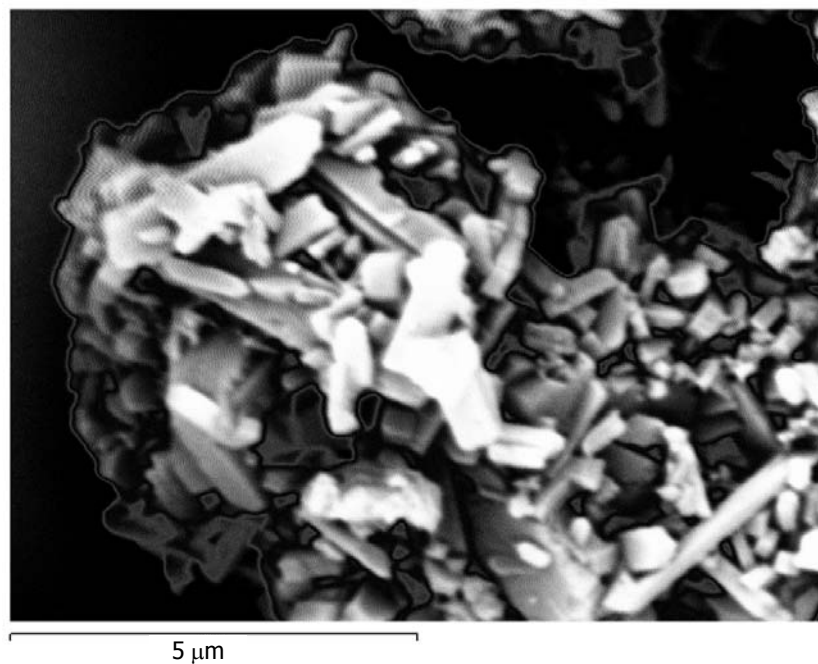


Figura 6-17.-SEM. Muestra Z01-2 (Si/Al nominal = 12.5)

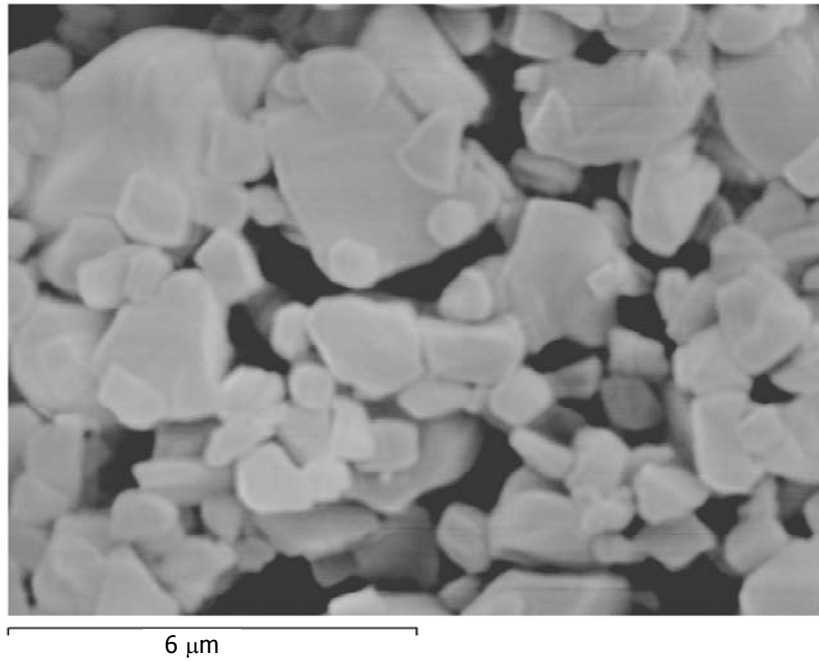


Figura 6-18.- SEM. Muestra Sil3

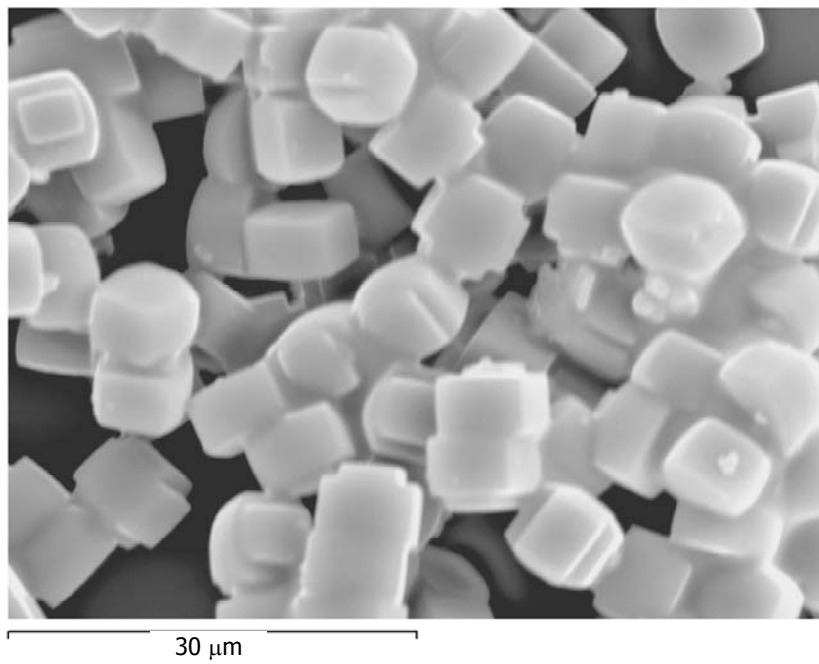


Figura 6-19.- SEM. Muestra Sil1.

6.1.5 ANÁLISIS SUPERFICIAL: MACRO, MESO Y MICROPOROSIDAD.

Las isothermas mediante el método BET se presentan en las figuras 6-20 a 6-25.

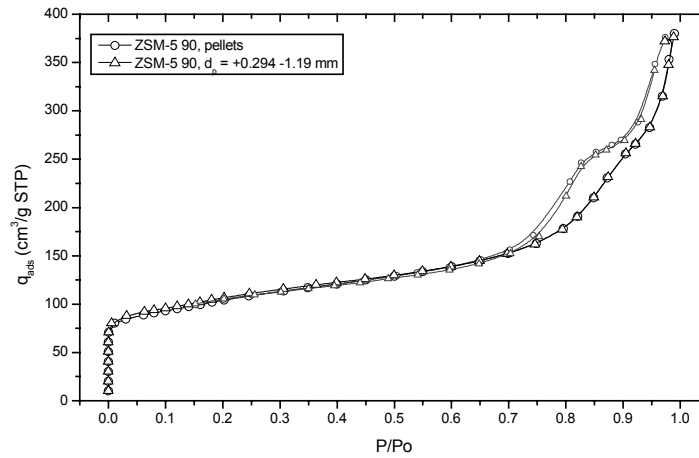


Figura 6-20.- Ensayo de adsorción/desorción de N₂. Muestra Z07-2. Pellets originales y fracción destinada al ensayo en lecho fijo.

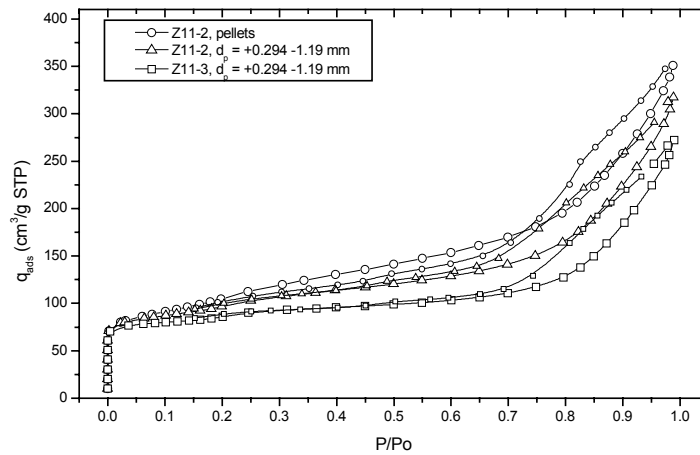


Figura 6-21.- Ensayo de adsorción/desorción de N₂. Muestras Z11-2 y Z11-3. Pellets originales y fracción destinada al ensayo en lecho fijo.

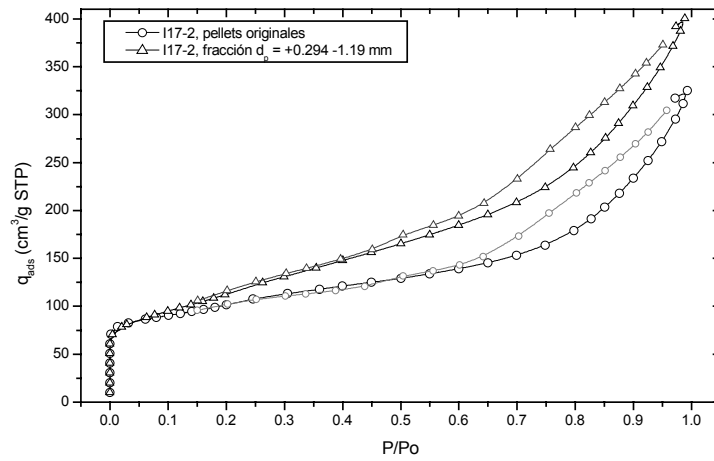


Figura 6-22.- Ensayo de adsorción/desorción de N_2 . Muestra I17-2. Pellets originales y fracción destinada al ensayo en lecho fijo.

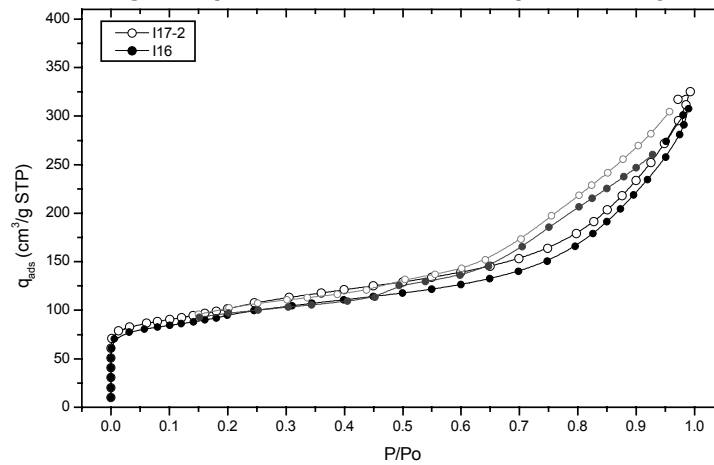


Figura 6-23.- Ensayo de adsorción/desorción de N_2 . Muestra I16 e I17-2.

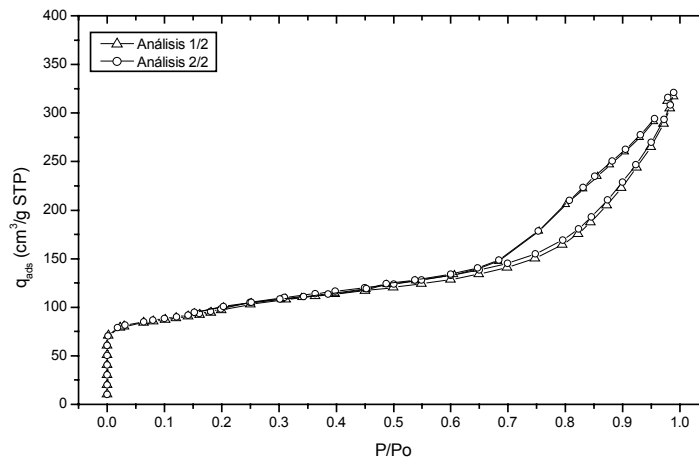


Figura 6-24.- Ensayo de adsorción/desorción de N_2 . Reproducibilidad del ensayo. Muestra Z11-2 (fracción destinada al ensayo en lecho fijo).

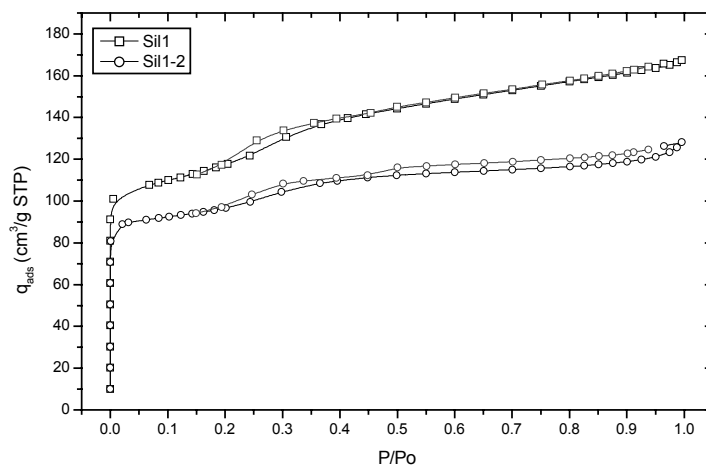


Figura 6-25.- Ensayo de adsorción/desorción de N_2 . Silicalita pura (Sil1) y aglomerada con 17% peso pseudobohemita (Sil1-2).

De la observación de estas isotermas puede decirse que:

- a) A nivel cualitativo, según la forma que adquiere la isoterma dependiendo de la presión relativa:
- El espacio microporoso se satura a presiones relativas muy bajas (isoterma prácticamente vertical en la escala utilizada), correspondiente al llenado de microporos. A presiones relativas superiores a 0.3-0.4 aparece un ciclo de histéresis muy claro entre la etapa de adsorción y la de desorción de N_2 ; dicha histéresis se debe a la condensación capilar, que es el mecanismo de llenado de mesoporos (Ruthven, 1984), y por tanto permite identificar la presencia de mesoporosidad en el material.
 - En la región de bajas presiones ($p < 0.35-0.40$), de acuerdo con lo esperado, todas las isotermas corresponden al tipo I sin histéresis; los materiales aglomerados, además, presentaron un ciclo de histéresis definido para presiones relativas mayores debido a la mesoporosidad introducida por el aglomerante. Esto se puede apreciar claramente en la Figura 6-25, donde la muestra aglomerada (Sil1-2) presenta dicha histéresis mientras que la misma muestra, pura, no la presenta. Esta histéresis mesoporosa no debe confundirse con el ciclo de histéresis a baja presión (en torno a $p \approx 0.25-0.35$), que es debida muy probablemente a una transición de fase del N_2 y no a la estructura del tamiz y que ya fue observada tanto en Silicalita como en ZSM-5 de elevada relación Si/Al (Sing y Williams, 2004; Hudec y col., 1998; Grillet y col., 1993).
 - En la región mesoporosa ($p > 0.35-0.40$), para los materiales recibidos en forma de pellets aglomerados, se observa en todos los casos que las isotermas de los pellets de partida son muy similares a las del mismo material reducido de tamaño, en consonancia con lo expuesto por Rigby y col. (2002) para pellets extruidos de Al_2O_3 (enteros vs. pulverizados).

Se puede concluir, por ello, que el proceso de reducción de tamaño no afecta negativamente a la capacidad de adsorción.

- Los materiales con relación Si/Al elevada intercambiados con distintos cationes (muestras I16 e I17-2, Figura 6-23) presentaron isothermas prácticamente idénticas, lo que indica que los cationes intercambiados no obstruyen el paso de N₂ al interior de la estructura en estas condiciones.
- b) A nivel cuantitativo, la adsorción de N₂ a 77 K permite la determinación de la superficie específica de macro y mesoporos en las muestras aglomeradas, debido a que en estos casos el N₂ es capaz de recubrir completamente en monocapa las paredes interiores de los poros. Sin embargo, es necesario advertir que en el caso de microporos el ensayo resulta altamente impreciso para esta determinación. Por tanto, cuando el sólido caracterizado tiene un grado de microporosidad no despreciable ha de hablarse de superficie BET *aparente*, ($S_{\text{BET,ap}}$). En este trabajo, las muestras aglomeradas poseen una fracción minoritaria meso y macroporosa (debida al aglomerante y al espacio intercrystalino), y una fracción microporosa mayoritaria (debida al espacio intracrystalino); las muestras puras tan sólo poseen superficie microporosa. Por tanto, la superficie BET servirá como parámetro de comparación entre muestras, entendiendo que una mayor superficie BET se corresponde con una mayor concentración de centros de adsorción y por tanto una mayor capacidad de adsorción de la muestra. Los datos de Superficie BET aparente obtenidos se presentan en la Tabla 6-4.

Tabla 6-4.- Adsorción de N₂ a 77 K

Muestra	Estado ⁽¹⁾	$S_{\text{BET,ap}}$ m ² g ⁻¹
Estructura AEL		
A3	pura	65
Sa3	pura	281
Sa4	pura	78
Sa5	pura	227
Sa6	pura	121
Estructura MFI		
I17-2	pel	352
	LF	409
Z07-2	pel	357
	LF	363
Z11-2	pel	372
	LF	341
Z11-3	LF	289
Sil1	pura	392
Sil1-2	LF	320

⁽¹⁾ pel: pellets recibidos; LF: partículas $d_p = +0.294 - 1.19$ mm

De estos datos se deduce que:

- Los materiales con estructura MFI presentan una superficie BET elevada y prácticamente independiente de la relación Si/Al o del intercambio efectuado; esto indica que la superficie útil máxima para la adsorción se debe casi exclusivamente a la estructura microporosa del tamiz. Su valor es muy superior al correspondiente a los materiales con estructura AEL.
- El método de aglomeración empleado no afecta significativamente a la capacidad de adsorción de la Silicalita Sil1, presentando las muestras Sil1 y Sil1-2 valores similares de $S_{BET,ap}$.

Los resultados de porosimetría de Hg realizados sobre la muestra Z11-3 de H-ZSM-5 aglomerada con Al_2O_3 se presentan en la Figura 6-26 y en la Tabla 6-5.

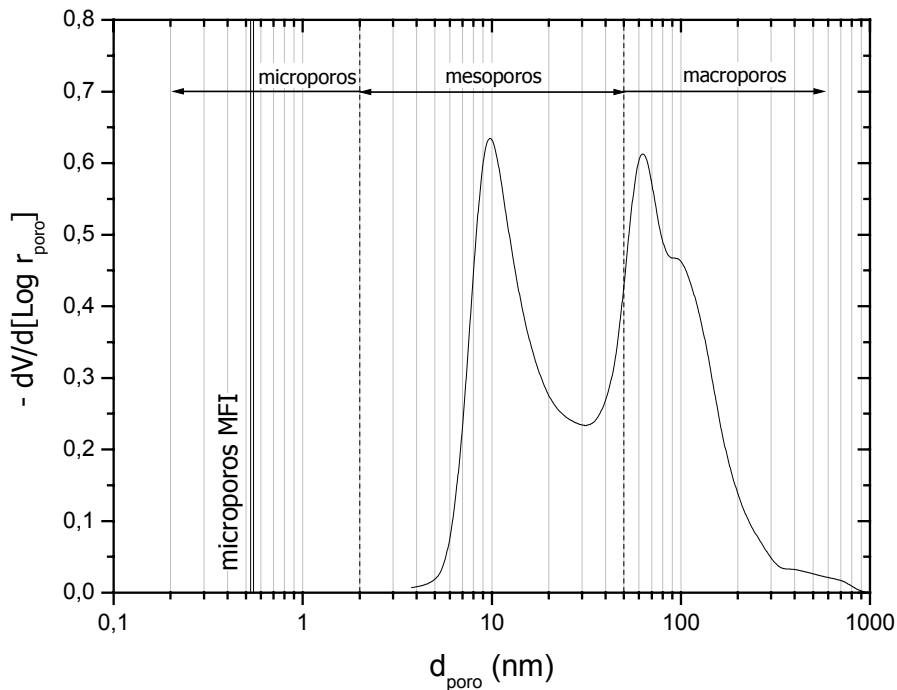


Figura 6-26.- Porosimetría de Hg. Muestra Z11-3. Distribución de tamaños de poros. Línea vertical continua: tamaño de los canales en la estructura MFI (Baerlocher y col., 2001); líneas verticales a trazos: definiciones IUPAC (Sing y col., 1985).

Tabla 6-5.- Porosimetría de Hg. Muestra Z11-3

Parámetro	unidades	Rampa de presión
P (etapa baja presión)	kPa	P_{atm} hasta 3.0×10^2
P (etapa de alta presión)	kPa	P_{atm} hasta 4.0×10^5
Volumen total Hg	cm^3	0.605
Superficie específica	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	110
Densidad de partícula	g cm^{-3}	0.91
Densidad de lecho ⁽¹⁾	g cm^{-3}	0.54
ϵ_{lecho}	-	0.40

⁽¹⁾ *Tamaño de partícula = +0.294 -1.19 mm. Determinado por vertido en probeta.*

Aunque los tamices moleculares utilizados son exclusivamente microporosos con un tamaño de poro bien definido, la necesaria aglomeración para su uso industrial en lecho fijo introduce una cierta fracción de espacio meso y macroporoso. Aunque no es probable que la reducción de tamaño de los pellets originales cause daños a la estructura microporosa, sí se ha señalado que la fragmentación puede afectar a las características del espacio mesoporoso debido al aglomerante (Rigby y col., 2002) y por tanto a la resistencia global a la difusión. Asimismo, es necesario evaluar el posible efecto que pudiera tener el intercambio sobre las zeolitas ácidas, puesto que los cationes introducidos, de mucho mayor volumen que el H al que sustituyen, introducen un impedimento estérico suplementario para la difusión. Ambos efectos se han analizado a partir de los resultados del ensayo BET y de la porosimetría de Hg, pudiendo decirse que:

- La superficie específica obtenida, $110 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, es sensiblemente inferior a la estimada mediante adsorción de N_2 , $289 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, lo que indica que la mayor parte de la superficie corresponde a la fracción microporosa del adsorbente.
- Combinando el valor de densidad de partícula obtenido en la etapa de baja presión con el valor de densidad de lecho obtenido en probeta (Tabla 6-5), se deduce una porosidad $\epsilon_{\text{lecho}} = 0.40$, lo que confirma que incluso partículas irregulares y en una cierta distribución de tamaños pueden constituir un lecho de características fluidodinámicas satisfactorias para el ensayo.
- El aglomerante posee una distribución claramente bimodal (Figura 6-26), con una fracción de mesoporos en el intervalo $d_{\text{poro}} \approx 4\text{-}15 \text{ nm}$ y otra de macroporos de tamaño un orden de magnitud superior, en el intervalo $d_{\text{poro}} \approx 40\text{-}160 \text{ nm}$. Mientras que el espacio mesoporoso se corresponde con espacios intercristalinos y es el responsable de la histéresis observada en el ensayo BET, el espacio macroporoso corresponde a grandes cavidades en el aglomerante que dejan suficiente superficie cristalina accesible a la adsorción.

6.2 ENSAYO EN TANQUE AGITADO. MATERIALES BEA, AEL, MFI

Los ensayos en tanque agitado, realizados a 25 °C y presión atmosférica, permitieron la selección de los materiales con mayor capacidad y selectividad hacia la adsorción de monometilparafinas para su posterior estudio en lecho fijo, en condiciones de operación más próximas a las industriales. Puesto que los materiales se consiguieron puros de síntesis en polvo (POW) o aglomerados en forma de pellets, estos últimos se pulverizaron para el ensayo (muestras "a.p.") o bien se redujeron hasta un tamaño de partícula más representativo del usado industrialmente ($d_p = +0.71 - 0.83$ mm, muestras "a.r."), según lo expuesto en el Apartado 6.1.4.

6.2.1 EXPERIMENTOS PREVIOS (MEZCLAS A, B y C)

Con los tamices de mayor y menor tamaño de poro, estructuras BEA y MFI, se realizaron experimentos de adsorción a distintos tiempos de contacto con una mezcla modelo, equimásica con todos los adsorbibles (n-C₁₄, 3 M-C₅, 2,3 DM-C₇ y 2,2,4 TM-C₅), mezcla A. En las figuras 6-27 a 6-30 se representa la evolución temporal de cada parafina.

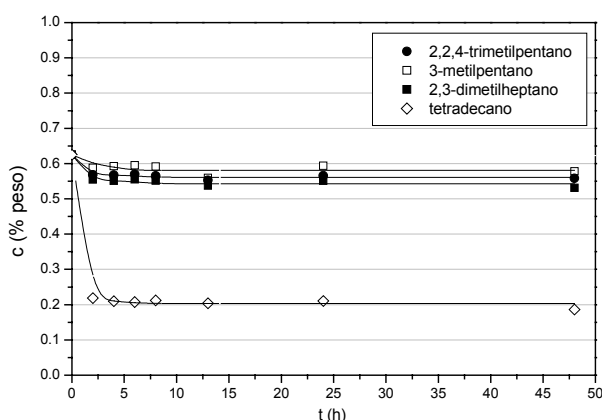


Figura 6-27.- Cinética de adsorción individual. Muestra B1 (POW, Si/Al = 12.5). Mezcla A (T = 25 °C, P = P_{atm})

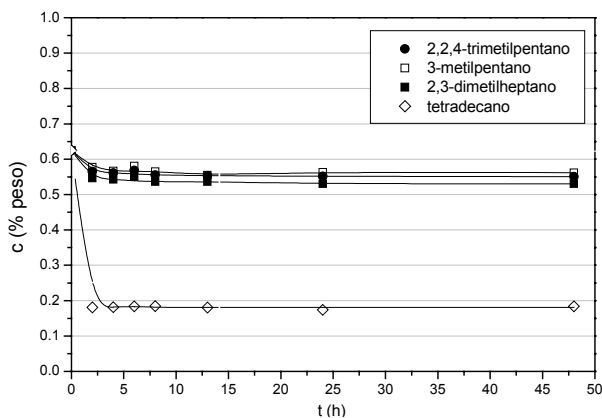


Figura 6-28.- Cinética de adsorción individual. Muestra B2 (POW, Si/Al = 106). Mezcla A (T = 25 °C, P = P_{atm})

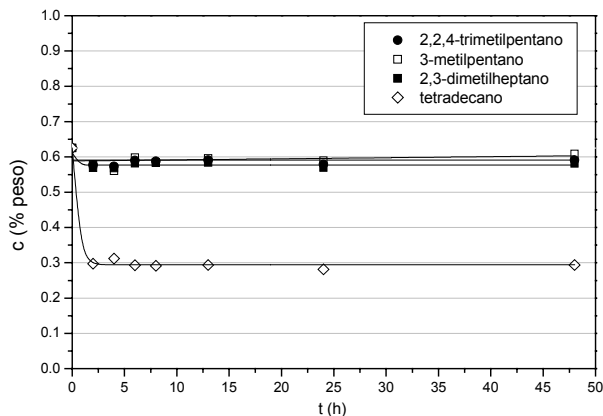


Figura 6-29.- Cinética de adsorción individual. Muestra B4 (a.p., Si/Al = 117). Mezcla A (T = 25 °C, P = P_{atm})

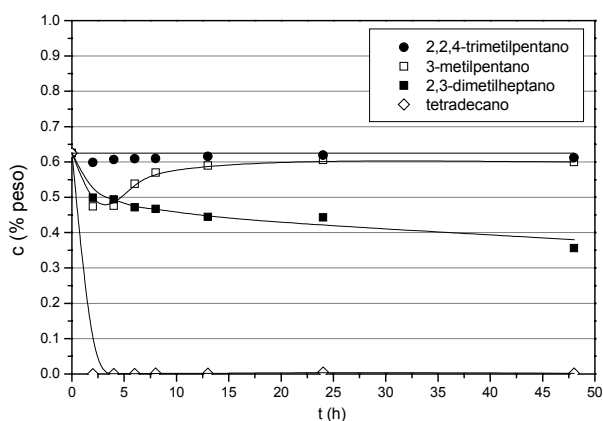


Figura 6-30.- Cinética de adsorción individual. Muestra Z06 (POW, Si/Al = 29.7). Mezcla A (T = 25 °C, P = P_{atm})

Las diferencias observadas, por tipo de estructura son las siguientes:

- Materiales BEA (figuras 6-27 a 6-29):
 - El material extruido presenta una capacidad de adsorción total ligeramente inferior a la del material en polvo, debido a la compactación.
 - El equilibrio se alcanza en menos de 10 h.
 - Adsorben una pequeña proporción de parafina geminal.
 - La relación Si/Al no parece tener una influencia significativa sobre la capacidad de adsorción.
- Material MFI (Figura 6-30):
 - Adsorción completa de la parafina lineal.
 - La parafina geminal no se adsorbe.
 - Se observa un desplazamiento de la monometilparafina por la dimetilparafina que claramente afecta a la selectividad del material con el tiempo

Para apreciar más nítidamente este efecto de competencia, a continuación se realizaron experimentos sobre estos mismos materiales pero con la mezcla B, que contiene una concentración menor de n-parafina en la mezcla de adsorción ($n\text{-C}_{14}/3\text{ M-C}_5 = 1:6$ frente a 1:1 g/g), aumentando el tiempo del ensayo hasta 72 h. Los resultados se presentan en las figuras 6-31, 6-32 y 6-33 para las muestras B1, B2 y Z06 respectivamente.

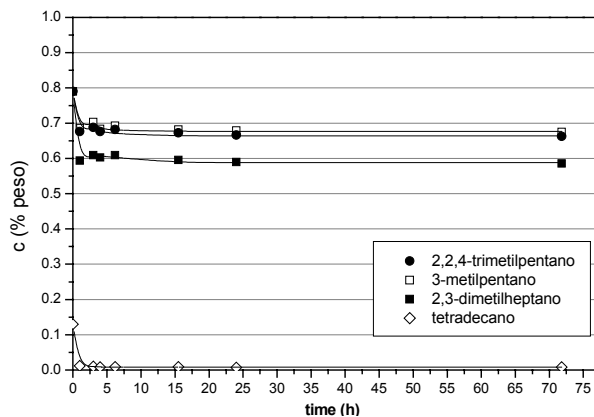


Figura 6-31.- Cinética de adsorción individual. Muestra B1 (POW, Si/Al = 12.5). Mezcla B (T = 25 °C, P = P_{atm})

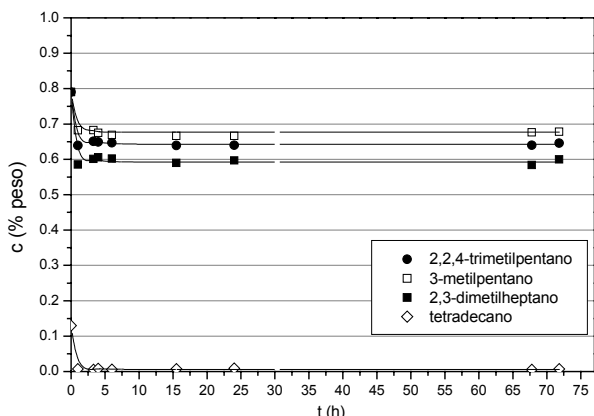


Figura 6-32.- Cinética de adsorción individual. Muestra B2 (POW, Si/Al = 106). Mezcla B (T = 25 °C, P = P_{atm})

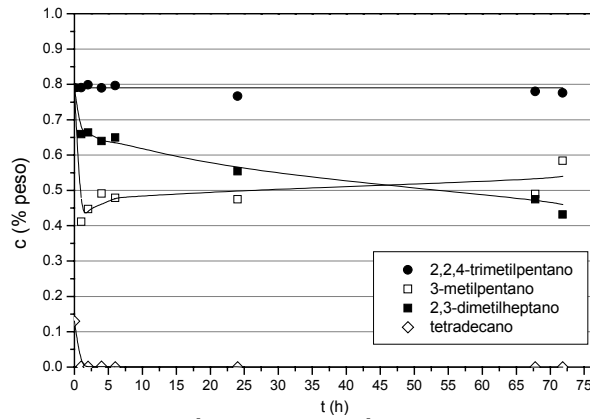


Figura 6-33.- Cinética de adsorción individual. Muestra Z06 (POW, Si/Al = 29.7). Mezcla B (T = 25 °C, P= P_{atm})

Los resultados del ensayo en tanque agitado con mezclas A y B permiten decir que:

- La zeolita H-Beta no presenta una preferencia por ninguna de las tres parafinas ramificadas presentes, adsorbiendo parafina geminal en todos los casos (material en polvo y extruido, y relaciones Si/Al = 12.5 y 125), probablemente debido al menor valor del parámetro λ dentro de esta estructura.
- Con la zeolita H-ZSM-5 el tiempo de contacto tiene una fuerte influencia sobre la selectividad de adsorción, debido al desplazamiento de la monometilparafina por la dimetilparafina, que tiene un valor de λ distinto, lo cual provoca mayores diferencias en difusividad entre los adsorbatos.
- En ambas estructuras la parafina lineal se adsorbe con mucha mayor velocidad y afinidad que el resto de adsorbatos, debido a su inferior valor de λ y a su mayor flexibilidad molecular, respectivamente.

Finalmente, con una mezcla sin n-parafina (a fin de acentuar las diferencias entre las parafinas ramificadas) se ensayaron dos materiales MFI de diferente relación Si/Al y un SAPO-11 de estructura AEL (tamaño de poro intermedio entre los de las estructuras BEA y MFI). Los resultados se presentan en las figuras 6-34 a 6-36. Aunque con un valor inferior del parámetro λ , la muestra con estructura AEL (Sa2) volvió a mostrar un comportamiento similar al presentado por las zeolitas con estructura BEA. En caso de la estructura MFI, ya con valores del parámetro λ tan elevados que provocan un rechazo total de la parafina geminal, es destacable que la Silicalita ensayada (muestra Sil3, Si/Al= ∞) presenta la mayor capacidad de adsorción y selectividad hacia la monometilparafina, con valores muy superiores a los de la ZSM-5 con Si/Al nominal=27.5 (muestra Z06), que adsorbe mayor cantidad de dimetilparafina. Dado que ambos tamices sólo se diferencian por su contenido en Al, este hecho plantea la posibilidad de que la preferencia de una estructura MFI hacia la monometilparafina dependa de su relación Si/Al.

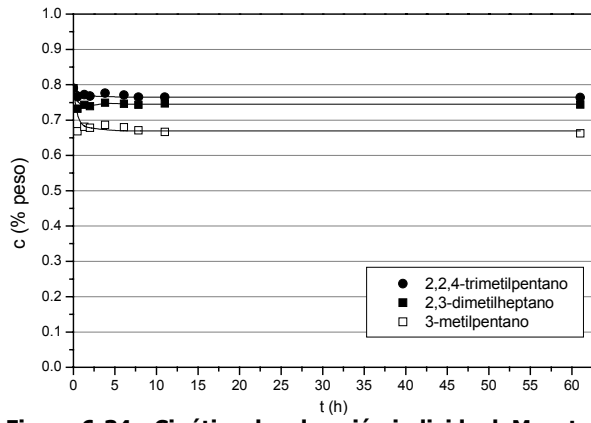


Figura 6-34.- Cinética de adsorción individual. Muestra Sa2 (POW, Si/Al = 0.054). Mezcla C (T=25 °C, P= P_{atm})

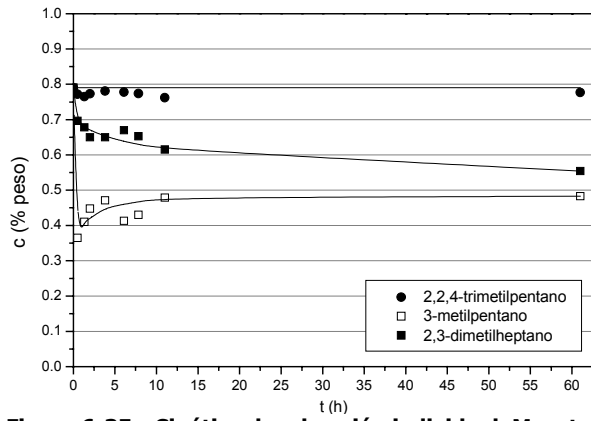


Figura 6-35.- Cinética de adsorción individual. Muestra Z06 (POW, Si/Al = 29.7). Mezcla C (T = 25 °C, P = P_{atm})

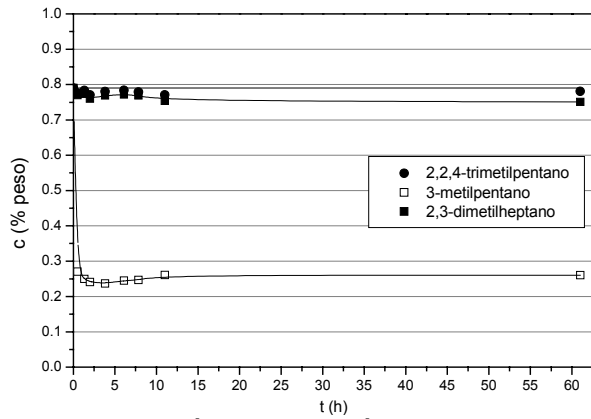


Figura 6-36.- Cinética de adsorción individual. Muestra SiI3 (POW, Si/Al = ∞). Mezcla C (T = 25 °C, P = P_{atm})

6.2.2 EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO. COMPARACIÓN ENTRE ADSORBENTES

a) Adsorbentes en forma ácida. Influencia del tipo y composición de su estructura.

Con las mezclas A, B y C, se ensayaron adsorbentes de estructura BEA, MFI y AEL con distinta composición, todos ellos en polvo y en forma ácida, determinándose la capacidad de adsorción de las distintas parafinas contenidas en la mezcla.

En las figuras 6-37 a 6-41 se presentan los resultados obtenidos, indicándose en ellas la mezcla y el tiempo de contacto utilizados en dichos experimentos. De ellos se deducen los siguientes hechos:

- Independientemente de su composición, todos los adsorbentes retienen selectivamente la n-parafina frente a las parafinas ramificadas presentes.
- Estructura BEA: Las zeolitas H-Beta presentan una alta capacidad de adsorción, pero una baja selectividad hacia la monometilparafina. Asimismo, adsorben una cierta cantidad de la parafina geminal; esto se debe a que posee una de las estructuras de canales microporosos de mayor tamaño de poro, en la que la parafina geminal es capaz de difundirse.
- Estructura AEL: Los SAPOs y AIPOs ensayados poseen capacidades y selectividades semejantes, aunque muy inferiores a la de los adsorbentes con estructura BEA y MFI. Esto parece indicar que tanto la capacidad como la selectividad de adsorción están influidas fundamentalmente por la estructura microporosa del material y no por su composición química, en las condiciones del ensayo.
- Estructura MFI: Presenta la mayor capacidad total de adsorción, con un rechazo completo de la parafina geminal. Al aumentar la relación molar Si/Al de esta estructura, aumenta dicha capacidad así como su selectividad hacia la monometilparafina.

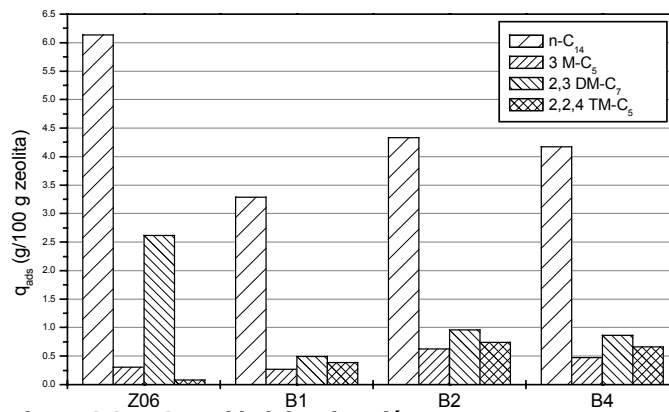


Figura 6-37.- Capacidad de adsorción. Estructuras MFI y BEA. Mezcla A ($t_c = 48$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$)

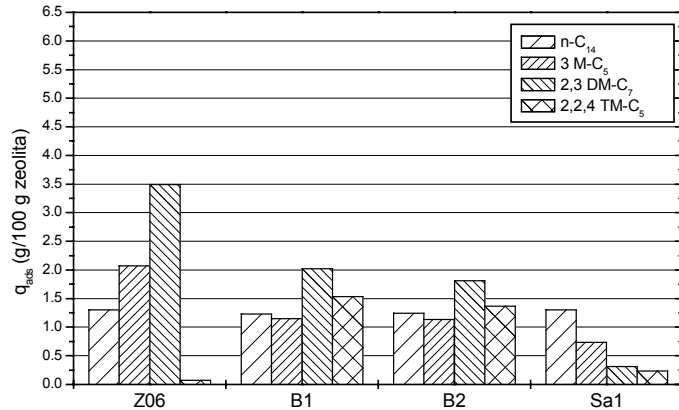


Figura 6-38.- Capacidad de adsorción. Estructuras AEL, BEA y MFI. Mezcla B ($t_c = 61$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$).

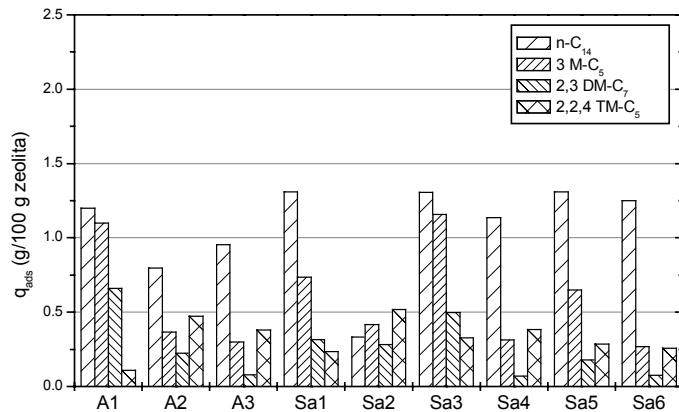


Figura 6-39.- Capacidad de adsorción individual, estructura AEL. Mezcla B ($t_c=61$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$).

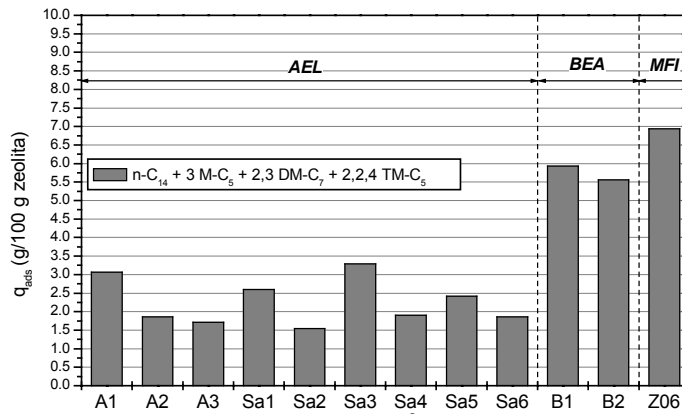


Figura 6-40.- Capacidad de adsorción total, estructuras AEL, BEA y MFI. Mezcla B ($t_c = 61$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$).

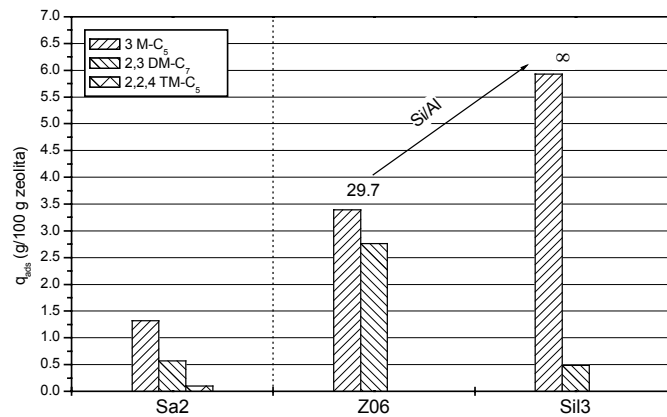


Figura 6-41.- Capacidad de adsorción. Materiales AEL y MFI. Mezcla C ($t_c = 61$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$)

b) Adsorbentes con estructura MFI. Influencia de la relación molar Si/Al.

Para estudiar más a fondo la influencia de la relación molar Si/Al de la estructura MFI sobre la capacidad de adsorción de las distintas parafinas ramificadas, se realizó una serie de experimentos con la mezcla C (sin n-parafina), variando dicha relación entre 17 y 295. En dichos experimentos se utilizaron tamices en forma ácida tanto puros como aglomerados ("a.p.": pellets pulverizados; "a.r.": pellets reducidos hasta un tamaño $d_p = +0.71 - 0.83$ mm). El tiempo de contacto utilizado en estos ensayos fue de 119 horas para asegurar la condición de equilibrio.

En la Figura 6-42 se presentan los resultados de capacidad de adsorción total y hacia cada parafina ramificada (mono-, di- y trimetilparafina), así como la selectividad hacia la monometilparafina, 3M-C₅. Para las muestras aglomeradas, la capacidad de adsorción se expresa referida a la masa de zeolita.

Puesto que los materiales MFI adsorben completa y selectivamente la parafina lineal presente en la mezcla antes de iniciarse la adsorción de las parafinas ramificadas, dicha selectividad hacia 3 M-C₅ en el caso de mezclas A, B y C (Tabla 4-1) se define como:

$$S = \frac{q_{ads,3M-C_5}}{q_{ads,TOTAL} - q_{ads,n-C_{14}}} \times 100 \quad [6-1]$$

Donde $q_{ads,n-C_{14}} = 0$ para la mezcla C.

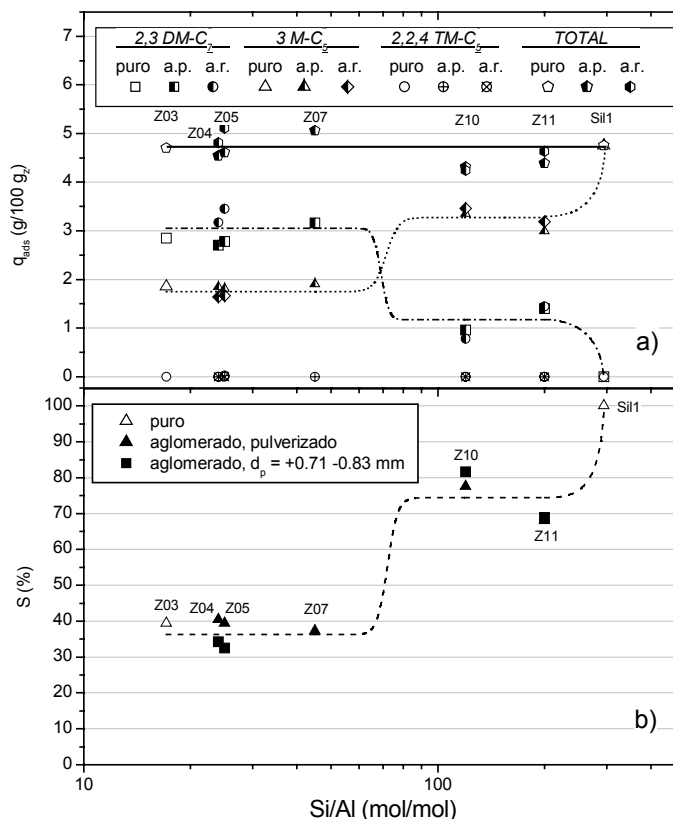


Figura 6-42.- Ensayo en tanque agitado sobre muestras MFI de distinta relación Si/Al. Mezcla C ($t_c = 119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$) a) Capacidad de adsorción; b) Selectividad hacia 3 M-C₅.

Se observa un rechazo total de la parafina geminal en todos los materiales y una proporcionalidad entre la selectividad a 3M-C₅ y la relación Si/Al, con un máximo para la Silicalita ensayada (que también presentó un máximo en capacidad de adsorción). En todos los casos, el aglomerante actúa como mero diluyente de la capacidad de adsorción, siendo despreciable la influencia del tamaño de partícula en el intervalo estudiado.

Debido a los buenos resultados obtenidos con la Silicalita, se aglomeró ésta con una arcilla (pseudobohemita). El efecto de la aglomeración sobre los parámetros fundamentales de adsorción se estudió en tanque agitado cuyos resultados se indican en la Tabla 6-6, muestras en polvo (la muestra aglomerada Sil1-2 se pulverizó para el ensayo). De la observación de dicha tabla se puede concluir que la aglomeración no influyó significativamente en las propiedades de adsorción más allá de su efecto diluyente.

Tabla 6-6.- Ensayo en tanque agitado. Silicalitas Sil1 y Sil1-2. Mezcla C. Muestras en polvo, $t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$.

Muestra	q_{ads} (g/100 g ₂)			
	3M-C ₅	2,3 DM-C ₇	2,2,4 TM-C ₅	TOTAL
Sil1	5,47	0.022	0.000	5,49
Sil1-2	5,21	0.000	0.000	5,21
diferencia (%)	-4,7	-	-	-5,1

Los resultados expuestos en las figuras 6-27 a 6-42 y Tabla 6-6 pueden justificarse del siguiente modo, según el tipo de adsorbato y el tamiz en forma ácida empleado:

- *Adsorción de la parafina geminal (2,2,4-trimetilpentano)*: El efecto de tamiz molecular depende del tamaño relativo entre los canales y el adsorbato, por lo que no es esperable que esta propiedad de zeolitas y zeotipos se vea influenciada por la relación Si/Al, dado que la presencia de Al no afecta significativamente al tamaño de los poros. Por tanto, para el sistema 2,2,4-trimetilpentano/MFI, el valor de λ estimado, claramente superior a 1, permite predecir una nula adsorción por efecto de tamiz molecular. Los resultados encontrados en el presente trabajo son, pues, una evidencia experimental que se suma a otras ya publicadas por otros autores (De Meyer y col., 2003; Choudhary y col., 1992). La misma razón permite explicar la adsorción de 2,2,4-trimetilpentano sobre los tamices con estructura BEA en todos los casos. El sistema 2,2,4-trimetilpentano/AEL puede considerarse como un caso límite y un ejemplo de la incertidumbre asociada al cálculo del parámetro λ , ya comentada en la Introducción.
- *Adsorción de la parafina lineal (tetradecano)*: Para explicar la mayor capacidad de adsorción observada para este adsorbato en todos los adsorbentes estudiados, hay que tener en cuenta su menor valor del parámetro λ , lo que favorece su velocidad de difusión en la estructura microporosa de los adsorbentes. Asimismo, el hecho de que el potencial de adsorción de la estructura microporosa de un tamiz molecular aumenta al disminuir el tamaño de poro, al ser más intensa la interacción adsorbente/adsorbible (Do, 1998), explica la mayor afinidad del tetradecano por los tamices MFI (incluyendo la desaparición completa de la mezcla líquida, característica de una isoterma tipo H: Giles y col., 1960) que por los tamices con estructura AEL o BEA.
- *Adsorción de la monometil y dimetilparafina (3-metilpentano y 2,3-dimetilheptano)*: La anisotropía de la estructura MFI (que posee canales rectos, en zig-zag, e intersecciones entre ellos) provoca que la interacción adsorbato/adsorbente dependa fuertemente del camino recorrido durante la difusión del adsorbato, especialmente para valores de λ

próximos a 1. Esto podría explicar el desplazamiento del 3-metilpentano por el 2,3-dimetilheptano en la zeolita ZSM-5 con $Si/Al = 29.7$, que no se observa en los tamices con estructura AEL ni BEA. Sin embargo, dado que este desplazamiento no se observó en la Silicalita, ello hace pensar que el contenido en Al podría influir en la intensidad de dicho desplazamiento en el interior de la estructura MFI.

- *Efecto de la relación Si/Al (tamices con estructura MFI):* En el caso de la adsorción de parafinas con similar (baja) polaridad, las fuerzas implicadas en la adsorción corresponden a la interacción entre los grupos $-CH_2-$ y $-CH_3$ de la parafina y los átomos de O de la estructura del tamiz, que son de similar intensidad, independientemente de la longitud y grado de ramificación de la parafina. Por ello, en general, las diferencias en capacidad y selectividad de adsorción entre parafinas con distinta ramificación se han explicado atendiendo a la diferente disminución de entropía que conlleva la adsorción; así, los adsorbatos que más eficientemente se “empaquetan” en el interior de la estructura MFI presentarían mayor capacidad de adsorción (Krishna y col., 2002; Zhu y col., 2001). Esto podría explicar la alta afinidad de la Silicalita por el 3-metilpentano (Figura 6-41), pero no la influencia de la relación Si/Al. La clara influencia de este parámetro en la selectividad hacia 3-metilpentano (Figura 6-42) parece indicar que la pequeña polarizabilidad del 2,3-dimetilheptano causada por la asimetría de la molécula podría causar que la adsorción de este adsorbato se favoreciera al aumentar la proporción de centros de adsorción polares (asociado a los átomos de Al) en el material.

c) Adsorbentes con estructura MFI. Influencia del tipo de catión intercambiado.

El intercambio introduce una opción adicional que podría tener una influencia significativa sobre la capacidad y selectividad de adsorción. Se realizaron una serie de experimentos sobre zeolitas ZSM-5 ácidas e intercambiadas con distintos cationes para estudiar el efecto de esta variable. En las figuras 6-43 y 6-44 se presentan los resultados de capacidad de adsorción y selectividad, respectivamente, para el ensayo en tanque agitado realizado sobre tamices MFI con diferente relación Si/Al, en forma ácida e intercambiados, con las mezclas B y C.

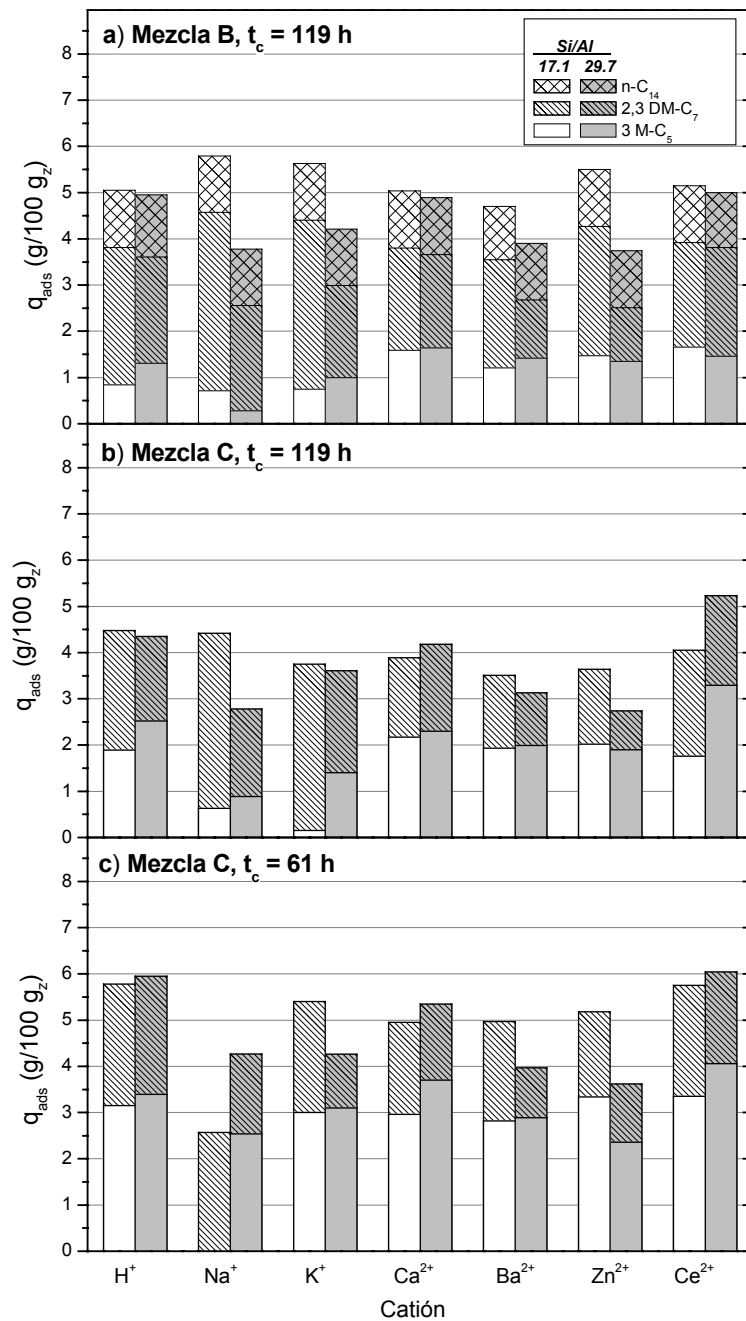


Figura 6-43.- Ensayo en tanque agitado sobre zeolitas ZSM-5 intercambiadas. Capacidad de adsorción. Mezclas B y C ($t_c = 61$ y 119 h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$)

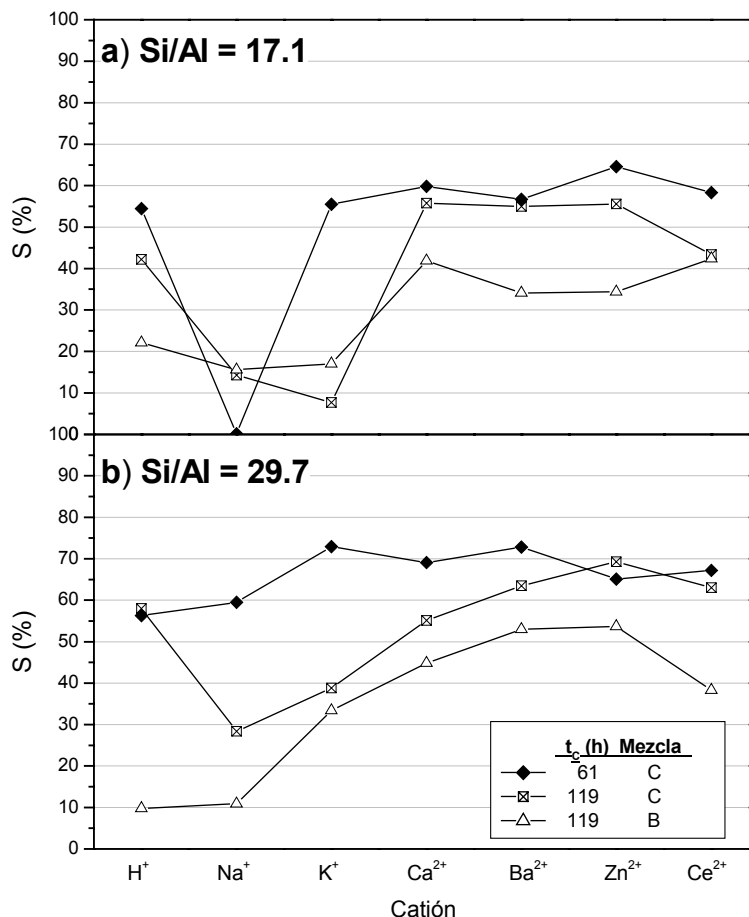


Figura 6-44.- Ensayo en tanque agitado sobre zeolitas ZSM-5 intercambiadas. Selectividad hacia 3 M-C₅. Mezclas B y C (t_c = 61 y 119 h, T=25 °C, P=P_{atm}).

De estos resultados se deduce que:

- Tamices MFI ácidos: Aunque todas los materiales presentan capacidades totales de adsorción comparables (en el intervalo 4-6 g/100 g_z), la selectividad a monometilparafina crece al aumentar la relación Si/Al y al disminuir el tiempo de contacto. Este efecto está de acuerdo con lo observado en los experimentos previos, en los cuales se observa un claro desplazamiento de la monometilparafina por la dimetilparafina, pero con mucha menos intensidad para la Silicalita (muestra Sil3, Si/Al = ∞) que para la zeolita ZSM-5 (muestra Z06, Si/Al = 29.7).
- Tamices MFI intercambiados con otros cationes: Respecto a los tamices ácidos (H⁺), el intercambio con cationes monovalentes (Na⁺ y K⁺) produce una clara disminución de la selectividad hacia la monometilparafina. Por el contrario, el intercambio con cualquier otro catión divalente sólo provoca un ligero aumento de dicha selectividad. Este hecho tiene una

primera explicación en la concentración de cationes en el interior de los materiales, que está estrechamente relacionada con su carga: para el mismo GI (similar entre todas las zeolitas intercambiadas, como se mostró en el Apartado 6.1.3), se necesita una concentración doble de cationes monovalentes que de cationes divalentes. Se ha encontrado que los cationes monovalentes introducen una mayor restricción a la adsorción que los cationes divalentes, incluso hasta el extremo de alterar el efecto de tamiz molecular (Csicsery, 1984 y 1986). Los resultados presentados indican, de acuerdo con otros trabajos (Beerdsen y col., 2002 y 2003; Rep y col., 2000; Flank, 1980), que incluso para baja concentración de cationes (correspondientes a las altas relaciones Si/Al de las zeolitas pentasil con respecto a otras zeolitas) el intercambio con cationes monovalentes afecta claramente la selectividad de adsorción de parafinas ramificadas.

Por otro lado, tanto el catión H^+ como los cationes divalentes intercambiados reducen el volumen microporoso accesible a la adsorción en menor proporción que los cationes monovalentes: el H^+ por su pequeño tamaño y los cationes divalentes por la citada baja concentración necesaria para lograr un alto GI en los tamices de elevada relación Si/Al.

- Todas las muestras presentan un rechazo total de la parafina geminal y una adsorción total de la n-parafina presente.
- El tiempo de contacto, la relación Si/Al y la composición de la mezcla tienen mucha mayor influencia que el intercambio sobre la capacidad y selectividad de adsorción.

d) **Adsorbentes con estructura MFI. Adsorción de parafinas C13.**

En este apartado se presenta la capacidad de adsorción (q_{ads} , g/100 g_z) y la selectividad (S , %) para un tiempo de contacto de 119 h, con la mezcla D (en la cual los adsorbibles son isómeros C13 y el disolvente, no adsorbible, es el 1,3,5-trimetilbenceno). Para los ensayos en que se usó esta mezcla, la citada selectividad se define como:

$$S_j = \frac{q_{ads,j}}{\sum q_{ads,j}} \times 100 \quad [6-2]$$

donde J puede referirse a un grupo de parafinas adsorbidas (DM-C₁₁, MM-C₁₂ ó n-C₁₃) o a cada una de las cinco monometilparafinas presentes (2, 3, 4, 5 ó 6 M-C₁₂).

i. *Adsorbentes neutros y en forma ácida*

Los resultados de capacidad de adsorción y selectividad con la mezcla D (Tabla 4-1) para zeolitas H-ZSM-5 y Silicalitas se presentan en las figuras 6-45 a 6-47. Para las muestras aglomeradas, la capacidad de adsorción se expresa referida a la masa de zeolita pura del tamiz.

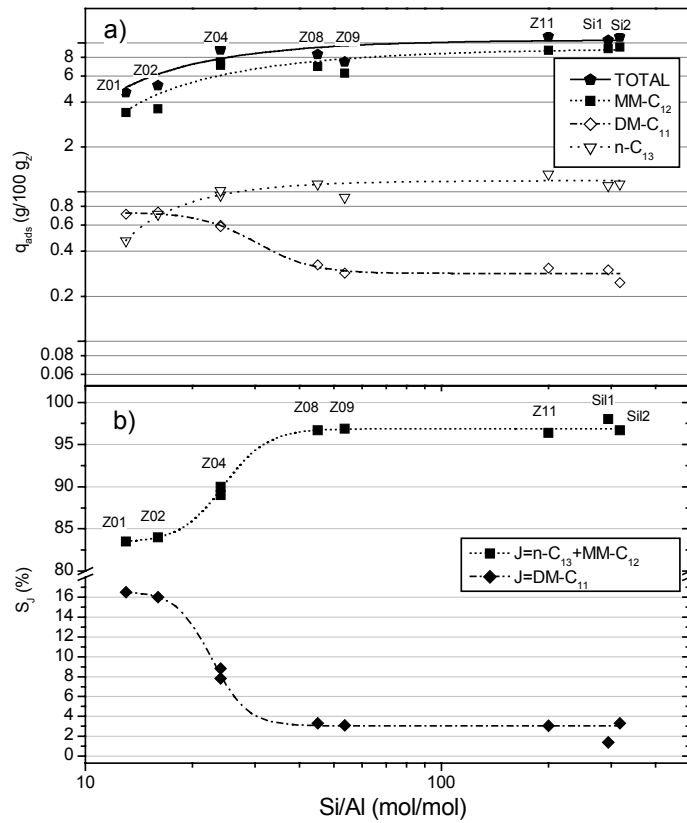


Figura 6-45.- Ensayo en tanque agitado sobre tamices tipo MFI de diferente relación Si/Al. Mezcla D ($t_c = 119$ h; $T = 298$ K; $P = P_{atm}$) a) Capacidad de adsorción; b) Selectividad

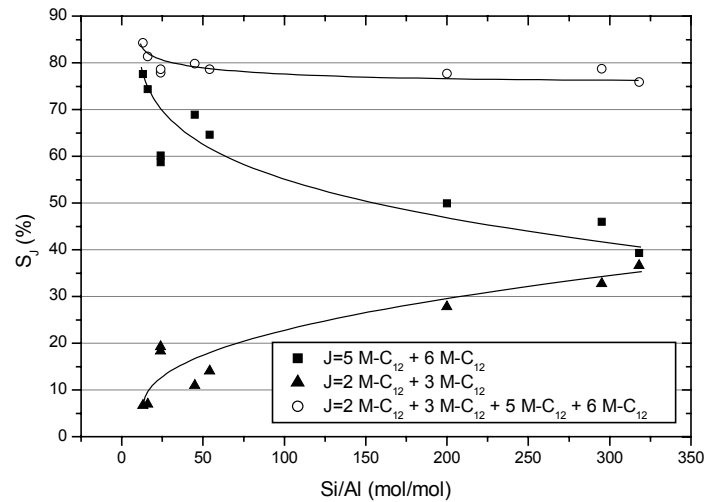


Figura 6-46.- Ensayo en tanque agitado sobre tamices MFI de distinta relación Si/Al. Mezcla D. Selectividad hacia monometildodecanos centrales (5-/6- M-C₁₂) y extremos (2-/3- M-C₁₂) (base: total monometildodecanos = 100 %) $t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$

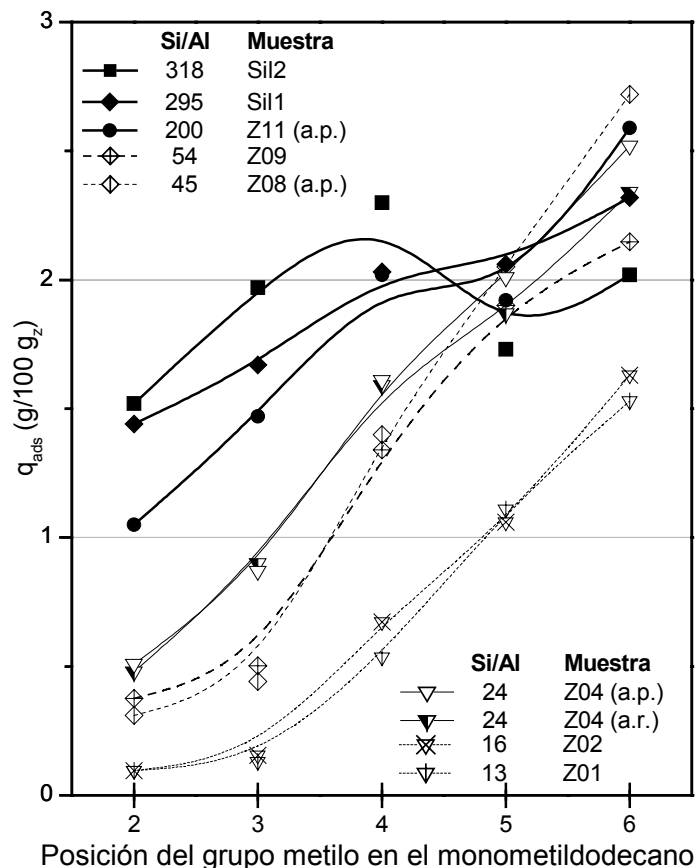


Figura 6-47.- Ensayo en tanque agitado sobre tamices MFI de distinta relación Si/Al. Mezcla D
Capacidad de adsorción de monometildodecanos. $t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$

Puede observarse que:

- La capacidad de adsorción de todos los grupos de parafinas aumenta con la relación Si/Al, con la excepción del grupo de las dimetilparafinas, que disminuye.
- De forma análoga a lo ya observado para el tetradecano en las mezclas A y B, el tridecano desaparece completamente de la disolución para $Si/Al \geq 45$.
- Dentro del grupo de las cinco monometilparafinas presentes, se observa claramente el siguiente orden de capacidad de adsorción: 2-metil < 3-metil < 4-metil < 5-metil < 6-metil. Este orden no puede ser explicado por la diferente concentración de cada una en la mezcla, que prácticamente seguiría el orden opuesto: 2-metil < 6-metil < 5-metil < 3-metil < 4-metil. Esta preferencia es más acusada para relaciones Si/Al bajas (Figura 6-47) y se explica (Figura 6-46) como un desplazamiento de las monometilparafinas centrales (5/6 M-C₁₂) por las extremas (2/3 M-C₁₂), presentando el 4 M-C₁₂ un comportamiento medio, mucho menos sensible a la relación Si/Al.

ii. Influencia de la sustitución isomórfica y el intercambio iónico

También se estudió el efecto de dos tipos de cambio de composición posibles para los materiales con estructura MFI: sustitución isomórfica de Si por Ti e intercambio iónico (realizado sobre zeolitas H-ZSM-5). Respecto a la sustitución de Si por Ti, los resultados con mezcla D se presentan en la Figura 6-48. En ella se muestran los resultados para dos Silicalitas: una comercial con relación Si/Al = 295 (muestra Sil1) y una Ti-Silicalita sintetizada para este trabajo (muestra TSil), así como, a efectos comparativos, los ya presentados para la zeolita H-ZSM-5, muestra Z04.

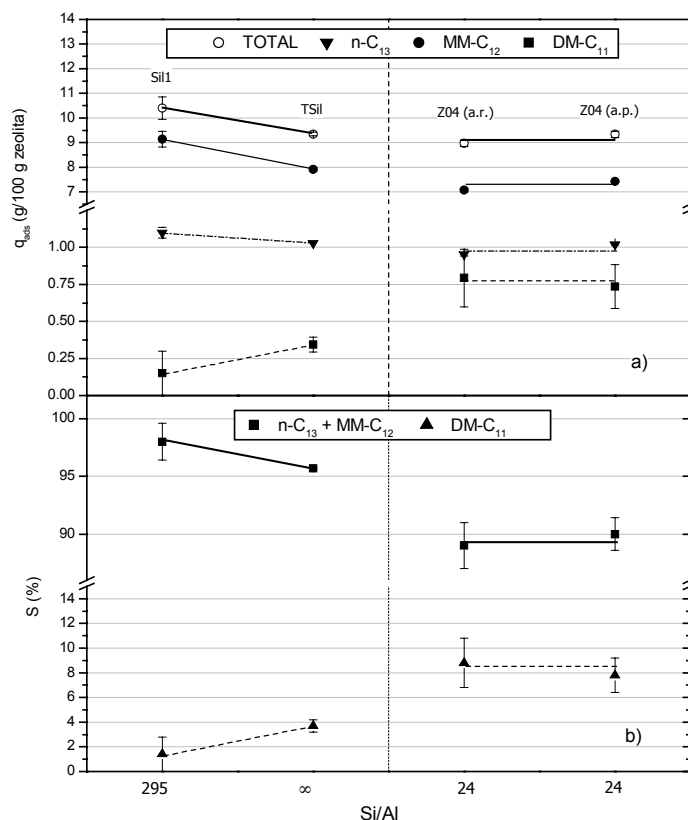


Figura 6-48.- Ensayo en tanque agitado sobre Silicalita y Ti-Silicalita (comparación con otro material MFI de inferior relación Si/Al). Mezcla D (t_c = 119 h, T=25 °C, P=P_{atm}); a.p.: muestra pulverizada; a.r.: d_p = +0.71-0.83 mm; a) Capacidad de adsorción; b) Selectividad

Puede observarse que:

- La Ti-Silicalita (Ti/Si = 0.024) presenta valores de capacidad de adsorción inferiores a los de la Silicalita Sil1 a pesar de la proporción no despreciable de Al en ésta. La capacidad de adsorción es próxima a la de la muestra Z04 (zeolita ZSM-5 con Si/Al = 24), excepto para el grupo de los dimetildodecanos.
- Esta excepción es responsable de que la selectividad hacia el grupo de (n-C₁₃+MM-C₁₂) de la TSil sea superior a la de la muestra Z04, aunque inferior a la de la Silicalita Sil1.

Ambos hechos confirman que la relación Si/Al tiene mucha mayor influencia que la sustitución isomórfica del Si por Ti sobre las propiedades de adsorción (sobre todo la selectividad) en las condiciones del ensayo.

En cuanto al efecto del intercambio iónico, los resultados del ensayo en tanque agitado se muestran en las figuras 6-49 y 6-50. Cualitativamente, se observa el mismo comportamiento que para los materiales no intercambiados expuesto anteriormente para los materiales ácidos, aunque con esta mezcla, el intercambio con cationes monovalentes pareció favorecer ligeramente la selectividad hacia monometilparafinas y, dentro de éstas, la selectividad hacia las monometilparafinas con el grupo metilo más cerca del centro de la molécula (5 y 6 M-C₁₂), aunque la capacidad total de adsorción fue en todo caso inferior.

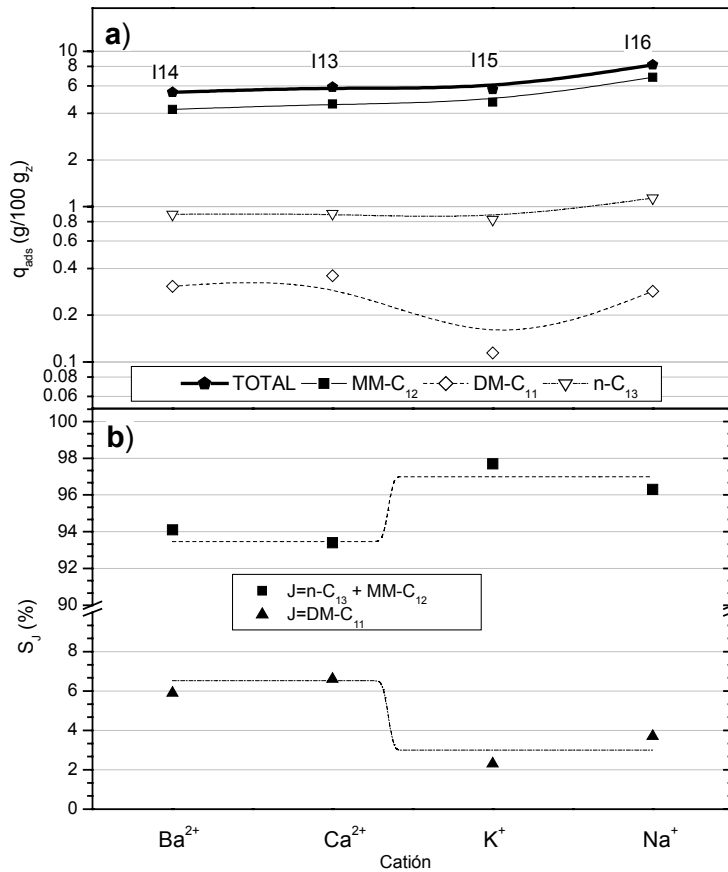


Figura 6-49.- Ensayo en tanque agitado sobre tamices MFI intercambiados de distinta relación Si/Al. a) Capacidad de adsorción; b) Selectividad. Mezcla D ($t_c = 119$ h, $T=25$ °C, $P=P_{atm}$).

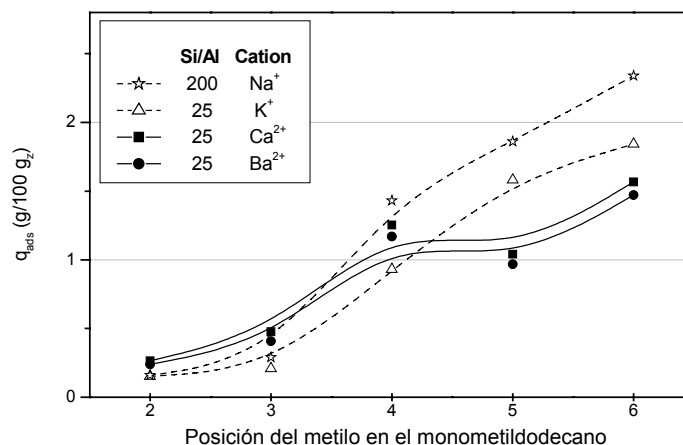


Figura 6-50.- Ensayo en tanque agitado sobre tamices MFI intercambiados de distinta relación Si/Al. Capacidad de adsorción de monometildodecanos. Mezcla D ($t_c = 119$ h, $T = 25$ °C, $P = P_{atm}$).

Los resultados obtenidos con la mezcla D sobre la estructura MFI pueden interpretarse del siguiente modo:

- Preferencia por las monometilparafinas centrales:* La alta selectividad hacia las parafinas con la ramificación cerca del centro de la molécula (5 y 6 M-C₁₂) para todas las relaciones Si/Al parece indicar un empaquetamiento más eficiente de estas moléculas en el interior de la estructura MFI. El 5 y 6 M-C₁₂ poseen dos ramas lineales con 4-7 y 5-6 átomos de carbono, respectivamente. Asumiendo que el grupo metilo se adsorbe preferentemente en las intersecciones entre canales, estas dos colas pueden considerarse como dos pseudoalcanos cortos que pueden extenderse a lo largo de dos segmentos contiguos de canales, bien sean rectos o en zig-zag. Por el contrario, el 2 y 3 M-C₁₂ poseen ramas de 9 y 10 átomos de carbono, de mayor longitud que la distancia entre dos intersecciones, por lo cual deben adoptar configuraciones más complejas dentro del material y por tanto serían adsorbidas en menor grado. Una interpretación similar para parafinas lineales puede encontrarse en los trabajos de Denayer y col. (2003) y De Meyer y col. (2003). La adsorción del 4 M-C₁₂ podría considerarse como un caso límite entre la de los dos anteriores, con ramas de 3-8 átomos de carbono. La mayor concentración de esta parafina en la fase fluida podría tener cierta influencia, como parecen indicar las capacidades de adsorción ligeramente superiores de la misma (apreciables sobre todo para Si/Al \geq 200).
- Efecto de la relación Si/Al:* El aumento tanto de la capacidad como de la selectividad hacia monometilparafinas coincide con lo observado para la mezcla C. De nuevo se aprecia que incluso para el alto nivel de relaciones Si/Al propio de los tamices pentasil, el Al tiene una influencia muy significativa también sobre la adsorción de estas monometilparafinas largas

(de longitud muy superior a la distancia entre dos intersecciones), alcanzándose una capacidad y selectividad hacia MM-C₁₂ máximas para Si/Al \geq 200 (Figura 6-45).

Para todas las mezclas utilizadas, las monometilparafinas fueron preferentemente adsorbidas con respecto a las dimetilparafinas al disminuir la proporción de Al en el tamiz. Este efecto puede explicarse por las diferencias de polarizabilidad entre adsorbatos: al aumentar la proporción de Al en el tamiz, la polaridad de la superficie interna aumenta, mostrando entonces menos afinidad por las monometilparafinas altamente apolares en comparación con las dimetilparafinas presentes.

Con respecto a las diferencias encontradas entre las cinco monometilparafinas, que se adsorben en algún grado en todos los casos, parece que el empaquetamiento más eficaz de las parafinas centrales (5 y 6 M-C₁₂) es el mecanismo de adsorción dominante; no obstante, esta preferencia es más acusada para proporciones de Al superiores. En el interior de una ZSM-5, la distribución de átomos de Al no es aleatoria, sino que depende del método de síntesis y de la propia relación Si/Al (Han y col., 2002), tendiendo a situarse en las intersecciones al disminuir la relación Si/Al (Beerdsen y col., 2003; Dědeček y col., 2001), lo cual supuestamente debería favorecer la adsorción de las monometilparafinas extremas (2 y 3 M-C₁₂), algo más polarizables que las centrales, compensando en algún grado el más eficaz empaquetamiento de los MM-C₁₂ centrales. Los resultados hallados, contrarios a esta suposición, parecen indicar que los MM-C₁₂ centrales, una vez adsorbidos preferentemente en las intersecciones, bloquean los centros de adsorción, impidiendo el acceso de los MM-C₁₂ extremas. Finalmente, la competencia de adsorción entre los DM-C₁₁ y los MM-C₁₂ extremos es un factor suplementario que perjudica la adsorción de éstos últimos para relaciones Si/Al bajas.

- *Efecto de la modificación de la estructura de base (intercambio o sustitución isomórfica):* Estas modificaciones en la composición química del tamiz no influyen demasiado sobre la capacidad y la selectividad de adsorción. Por ello, habría que considerar que este tipo de modificaciones constituyen correcciones menores al efecto del parámetro fundamental, la relación Si/Al. En todo caso el intercambio con cationes monovalentes tiene un efecto más acusado que con cationes divalentes, efecto que admite la misma interpretación para las mezclas A, B y C.

6.2.3 EXPERIMENTOS COMPLEMENTARIOS

Se realizaron tres experimentos por cada material para concentraciones iniciales de n-C₁₄ de 2, 4 y 6 % peso en 1,3,5-trimetilbenceno. Los resultados se presentan en la Figura 6-51.

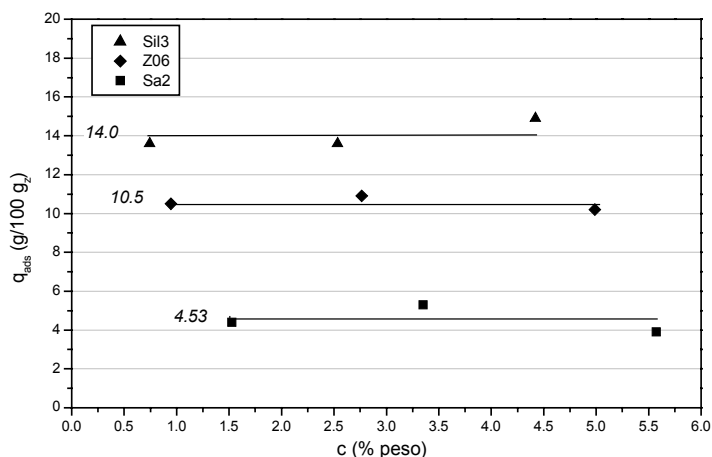


Figura 6-51.- Capacidad de adsorción de n-parafina (n-C₁₄) de adsorbentes seleccionados (t_c = 61 h, T = 25 °C, P = P_{atm})

En esta figura se observa el siguiente orden en las capacidades de adsorción de parafina n-C₁₄: Silicalita (muestra Sil3) > H-ZSM-5 (muestra Z06) >> SAPO-11 (Muestra Sa2). Este orden puede explicarse en base a lo ya mencionado para mezclas multicomponente que contenían n-C₁₄ (mezclas A y B):

- *Efecto del tamaño de poro:* La estructura MFI tiene un tamaño de poro ligeramente inferior a la estructura AEL, lo cual conduce a que, en ausencia de restricciones estéricas (que podrían establecer diferencias basadas en distinta entropía de adsorción), la capacidad adsorbida sea mayor debido a que la entalpía de adsorción es mayor (Do, 1998).
- *Constancia de la capacidad adsorbida:* La capacidad es aproximadamente constante sobre los tres tamices en el intervalo de concentraciones estudiado. Esto está de acuerdo con dos de las hipótesis normalmente asumidas en este tipo de sistemas: i) los tamices moleculares tienen una capacidad máxima de adsorción, por lo cual no es esperable que la isoterma alcance un *plateau* a partir de cierta concentración en la fase fluida y ii) las parafinas lineales con longitud igual o superior al n-C₁₄ son capaces de llenar completamente el interior de la estructura MFI. Dicha capacidad máxima es próxima a la observada por otros autores para adsorción de n-parafinas puras sobre H-ZSM-5 (en torno a 13 g/100 g_z para Si/Al = 40: De Meyer y col., 2003).
- *Efecto de la relación Si/Al (estructura MFI):* El n-C₁₄ es una molécula de nula polaridad, por lo cual es esperable que se adsorba con más afinidad cuanto menor sea el contenido en Al del tamiz, que es el elemento que aporta polaridad a la estructura MFI.
- *Comparación con los experimentos multicomponente (estructura MFI):* Como se puede observar, las capacidades totales adsorbidas en estos experimentos (≈ 10.5 - 14 g/100 g_z)

son muy superiores a las capacidades totales observadas cuando se utiliza la mezcla C (≈ 4.6 g/100 g_z) para las mismas condiciones experimentales. Esto, unido a la observación de que el n-C₁₄ desaparece completamente de la disolución multicomponente en la que está presente (mezclas A y B) y a lo mencionado en el punto anterior, es indicativo de que:

- i) La n-parafina se adsorbe preferentemente con respecto a las parafinas ramificadas en el interior de la estructura MFI; por ello, una unidad de adsorción/desorción cuya alimentación fuera el refinado de una unidad Molex retendría completamente el contenido residual en n-parafinas que tuviera esa alimentación, y
- ii) En las condiciones del ensayo con la mezcla C (exenta de n-parafina) se está lejos de la máxima ocupación del tamiz, lo cual explica las bajas capacidades de adsorción totales observadas.

6.3 ENSAYO EN LECHO FIJO. TAMICES MFI.

6.3.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES.

a) Adsorción hasta saturación.

Se realizaron experimentos de adsorción hasta saturación del lecho, en condiciones similares a las industriales utilizadas en el proceso Molex[®], 175 °C y 20 atm, con la carga de isómeros C13 denominada C13-1 (Tabla 4-2) y tamices de estructura MFI en forma ácida, intercambiados (Na⁺ y Ca²⁺) y neutros.

El objetivo de estos experimentos previos fue el de evaluar en qué medida el contenido de Al y el intercambio eliminan la acidez de Brönsted de los materiales en forma ácida ya que, a la temperatura del ensayo, esta acidez puede afectar a su comportamiento como adsorbente y presentar cierta actividad catalítica.

En la Tabla 6-7 se resumen las condiciones de estos ensayos, indicándose el porcentaje de craqueo observado por grupos de parafinas en aquellos experimentos en los que éste se produjo. En los experimentos LF-01 a LF-08 se observa que se produce en mayor o menor extensión un craqueo de las parafinas adsorbidas, al obtener a saturación una concentración de salida de dichas parafinas inferior a la de la alimentación. Como ejemplo, en la Figura 6-52 se muestran las curvas de rotura individuales para las condiciones del ensayo LF-04. La existencia de craqueo se confirma además por la presencia de compuestos ligeros no presentes en la alimentación. El tiempo de rotura en estos experimentos se determinó a una concentración $c/c_0 = 0,03$ (ver Apéndice IV).

Tabla 6-7.- Experimentos preliminares en lecho fijo (ensayo de adsorción hasta saturación), $T_{lecho} = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$.

nº de orden	Muestra	Q_v $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	$c_{0,MM-C12}$ % peso	$t_{C,MM-C12}$ min	% craqueo		
					DM-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃
LF-01	Z11-2	5.7	1.84	166	19	89	100
LF-02	Z07-2	5.7	1.84	166	29	97	100
LF-03	I17-3	6.0	1.84	153	23	78	100
LF-04	I14	6.8	1.84	135	17	78	100
LF-05	Z07-2	5.7	1.84	166	14	27	66
LF-06	I13	5.0	1.84	184	-	15	43
LF-07	I15	6.4	1.84	144	-	-	31
LF-08	I16	6.0	1.84	153	-	-	15
LF-09	I13	6.8	1.84	184	-	-	-
LF-10	I17	4.2	1.84	152	-	-	-
LF-11	Sil1-2	4.2	1.84	152	-	-	-
LF-12	Sil1-2	4.2	1.84	152	-	-	-

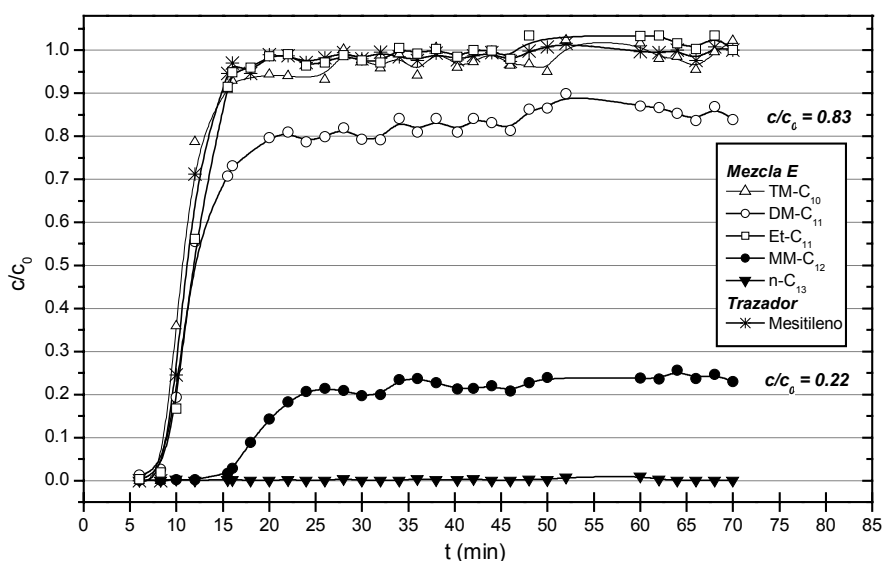


Figura 6-52.- Experimentos preliminares. Ensayo de adsorción hasta saturación, Exp. LF-04. Tamiz: I14. $Q_v = 6.8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $T_{lecho} = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{lecho} = 21 \text{ barg}$.

De los resultados de estos experimentos se deduce que:

- La intensidad del craqueo sigue el orden $n\text{-C}_{13} > \text{MM-C}_{12} > \text{DM-C}_{12}$, en sentido inverso al valor de λ . Esto es lógico, puesto que la difusividad en el interior del material aumenta al disminuir λ , tal como se apuntó en la Introducción; por tanto, la parafina con mayor difusividad interacciona más intensamente con los centros catalíticos y por tanto sufre craqueo en mayor medida.
- Tanto los materiales ácidos como los intercambiados pueden retener una actividad catalítica significativa incluso para relaciones Si/Al altas (45 y 200 en este caso). Por tanto,

no puede despreciarse a priori este efecto en ensayos de adsorción a temperatura elevada. Sólomente la Silicalita ($\text{Si}/\text{Al} = 295$) y algunas de las zeolitas intercambiadas (I13: Na^+ ; I17: Ca^{2+}) presentaron curvas de rotura sin craqueo.

- El grupo de Et- C_{11} , TM- C_{10} y otras polimetilparafinas, que no se adsorben, no sufrió craqueo en ningún caso, presentando una curva de rotura similar a la del trazador cuando estuvo presente. Esto indica que la actividad catalítica de la superficie externa de los tamices es despreciable. Esto es lógico, puesto que, como se comentó en el Capítulo 2, la fracción de superficie exterior de los cristales zeolíticos es despreciable frente a la superficie interna; además, los sitios ácidos fuertes tienden a concentrarse en el interior de la estructura (Drago y col., 1997).

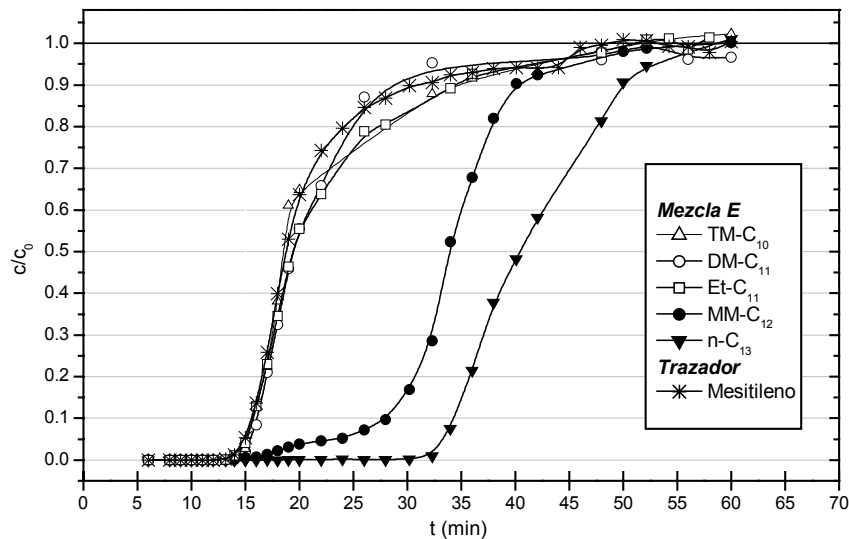


Figura 6-53.- Experimentos preliminares. Ensayo de adsorción hasta saturación, Exp. LF-12. Tamiz: Sil1-2. $Q_v = 4.2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $T_{\text{lecho}} = 175 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{lecho}} = 21 \text{ barg}$.

En cuanto a los experimentos en que no se observó craqueo (LF-09 a LF-12), puede decirse que la capacidad de adsorción total se debe fundamentalmente a la adsorción de dimetil, monometil y n-parafinas presentes en la alimentación, con las capacidades a saturación (referidas a la masa de tamiz) que se presentan en la Tabla 6-8. Se observa que la capacidad de adsorción de MM- C_{12} y n- C_{13} aumentó y la de DM- C_{11} disminuyó al aumentar la relación molar Si/Al del adsorbente, de acuerdo con los resultados observados en el ensayo en tanque agitado. Las capacidades adsorbidas en estos experimentos fueron menores, debido a la diferencia de temperaturas entre ambos tipos de ensayo. Ello es debido a que la adsorción es un proceso exotérmico, por lo que el cociente de equilibrio q_{ads}/c disminuye al aumentar la temperatura.

Tabla 6-8.- Experimentos preliminares en lecho fijo en los que no se observó craqueo (ensayo de adsorción hasta saturación). Capacidad de adsorción a saturación (q_{ads} , g/100 g_z).

nº de orden	Muestra	Si/Al	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador
LF-09	I13	25	0.008	0.435	0.117	3.96	0.395	4.92	Mesitileno
LF-10	I17	200	0.104	0.429	0.000	5.62	0.558	6.71	Et-C ₁₁
LF-11	Sil1-2	295	0.012	0.137	0.000	5.88	0.65	6.69	Et-C ₁₁
LF-12	Sil1-2	295	0.012	0.108	0.145	7.83	0.70	8.80	Mesitileno
<i>Media LF-11 y -12</i>			0.012	0.123	0.072	6.86	0.674	7.74	-

b) Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción.

También se realizaron experimentos de adsorción hasta t_R /lavado/desorción para determinar de forma preliminar la influencia del caudal y del tipo de tamiz sobre los parámetros más característicos del ensayo (porcentajes de parafinas retenidas y extraídas durante las etapas de lavado y desorción). Los experimentos se llevaron a cabo a caudal constante con las siguientes condiciones en cada etapa:

Adsorción hasta t_R : Se alimentó la mezcla E. La duración de la etapa de adsorción se determinó para una relación $c/c_0=0.01$ para el grupo de MM-C₁₂ en el experimento previamente realizado sobre el mismo tamiz de adsorción hasta saturación.

Lavado: Se hizo pasar por la instalación 2,2,4-trimetilpentano puro. Para el grupo de los MM-C₁₂ se encontró solapamiento entre la curva de salida durante la etapa de lavado (que corresponde a una desorción por purga con el disolvente puro) y la curva de salida de la etapa de desorción). Por ello, la duración de la etapa de lavado se prolongó lo suficiente para que ambas curvas de salida estuvieran lo suficientemente separadas para poder cuantificarlas por separado con una precisión aceptable.

Desorción: Se alimentó la mezcla G. La curva de salida de la etapa de desorción se dio por terminada (y con ella, el experimento) cuando la concentración de cualquiera de los adsorbatos es menor o igual al 6% del máximo de la curva de desorción (c vs. t).

Dado que el grupo de los TM-C₁₀, Et-C₁₁ y otras polimetilparafinas salieron completamente durante la etapa de lavado, sus curvas de salida durante la desorción no se cuantificaron. En la Tabla 6-9 se resumen las condiciones de operación.

Tabla 6-9.- Experimentos preliminares en lecho fijo (ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción). Condiciones de operación

Ref. Exp.	Muestra	Q_v $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	$C_{0,MM-C12}$ % peso	t_{lavado} min	$t_{C,MM-C12}$ min	T_{lecho} $^{\circ}\text{C}$
LF-13	ZSM-5 intercambiada con Na^+ (I16)	6.0	1.84	50	153	175
LF-14	Silicalita (Sil1-2)	6.0	1.84	40	153	175
LF-15	ZSM-5 intercambiada con Ca^{2+} (I17)	3.9	1.84	50	159	175
LF-16	Silicalita (Sil1-2)	3.9	1.84	50	152	175

En estos experimentos, como se muestra en la Figura 6-54 a), todas las parafinas presentes en la alimentación aparecen en alguna proporción en las muestras de lavado. Sin embargo, durante la desorción, como se muestra en la Figura 6-54 b), sólo aparecen en algún grado la parafina lineal ($n\text{-C}_{13}$), las cinco monometilparafinas y dos de las dimetilparafinas. Por tanto, durante la etapa de adsorción sólo éstas han sido realmente adsorbidas.

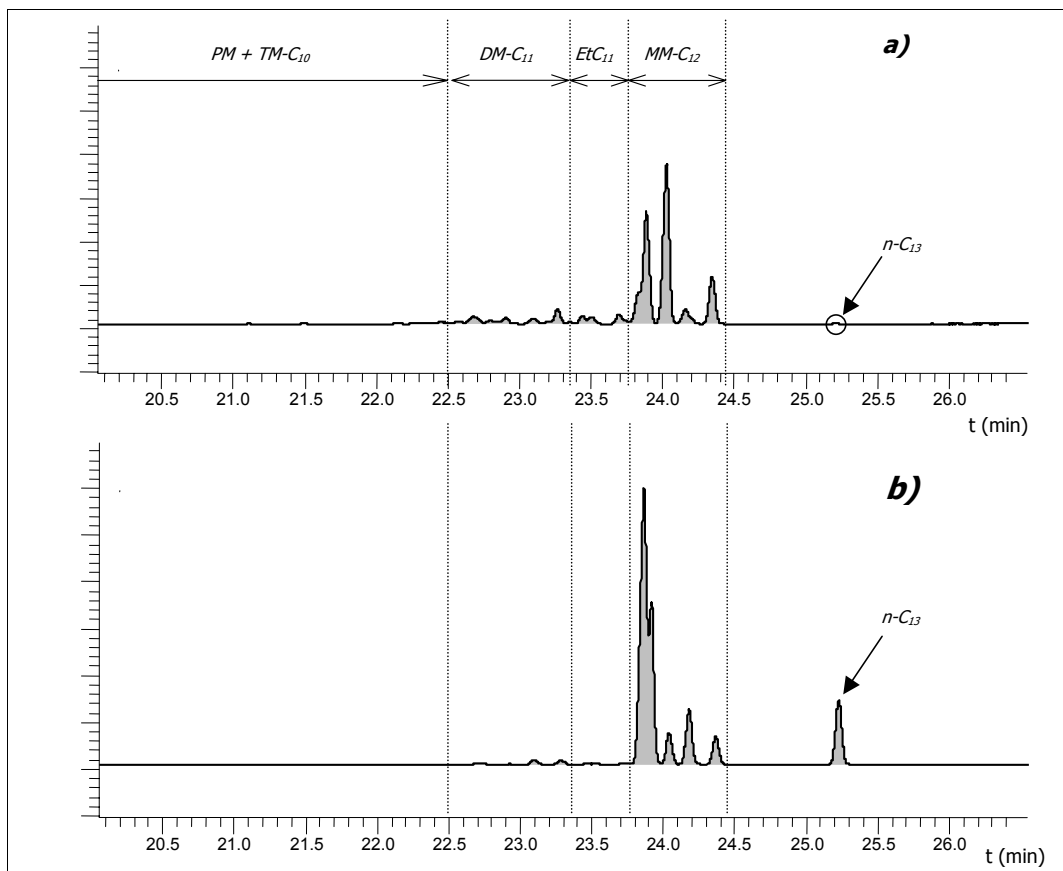


Figura 6-54.- Cromatogramas del experimento de adsorción hasta t_R /lavado/desorción LF-14. a) Etapa de lavado ($t = 10$ min) ; b) Etapa de desorción ($t = 51$ min)

Dado que los grupos TM-C₁₀ y Et-C₁₁ no se adsorben hasta el tiempo de rotura, su elución se produce completamente durante la etapa de lavado con disolvente puro, cerrando el balance de materia al 100 % entre la cantidad alimentada y la de salida en esta etapa. Asimismo, la forma de la campana de salida de estas parafinas es equivalente a la del mesitileno (no adsorbible en la estructura MFI) y típica de la salida de un proceso de flujo laminar con entrada de onda cuadrada (Figura 6-55): simétrica y con similar primer momento ($\mu_{lav} \approx t_{RES} \approx 8$ min) y tiempo total de salida alrededor de $2-3 \times t_{RES}$ (≈ 20 min en dicha Figura).

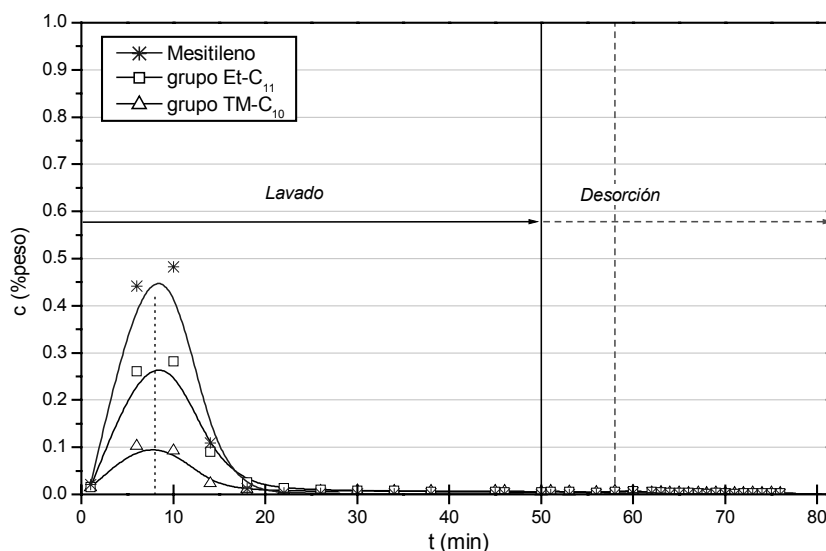


Figura 6-55.- Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción, Exp. LF-13. Etapa de lavado. $Q_v = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $M_z = 11.70 \text{ g}$.

Teniendo en cuenta todo lo expuesto, en las figuras 6-56 a 6-59 se muestran únicamente las curvas de salida de las parafinas que fueron adsorbidas en algún grado durante la etapa de adsorción, y que por tanto presentan una curva detectable en la etapa de desorción: DM-C₁₁, MM-C₁₂ y n-C₁₃.

Cualitativamente, de la observación de estas figuras puede decirse que:

- El grupo de DM-C₁₁, que presentan una capacidad de adsorción a rotura muy pequeña, consecuentemente, muestra una curva de salida muy similar a la de un compuesto no adsorbible: simétrica y con una anchura total en torno a $2.5 \times t_{RES}$.
- El n-C₁₃ no aparece durante la etapa de lavado; asimismo, esta n-parafina tiene un tiempo medio de salida superior al resto de parafinas ramificadas durante la etapa de desorción, hecho indicativo de la mayor afinidad de la estructura MFI por la parafina lineal.

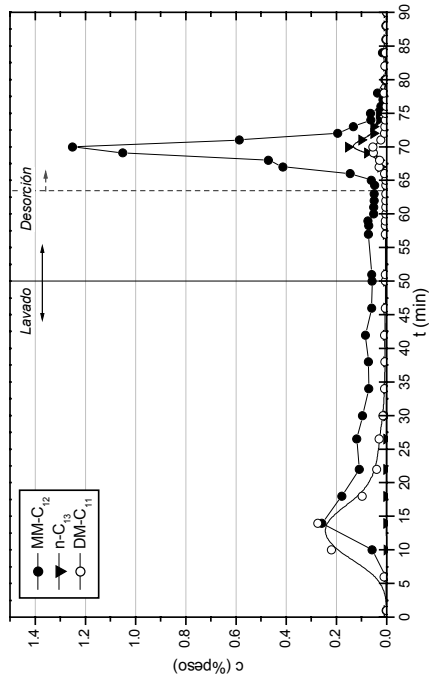


Figura 6-58.-Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción, Exp. LF-15. Tamiz: I17.

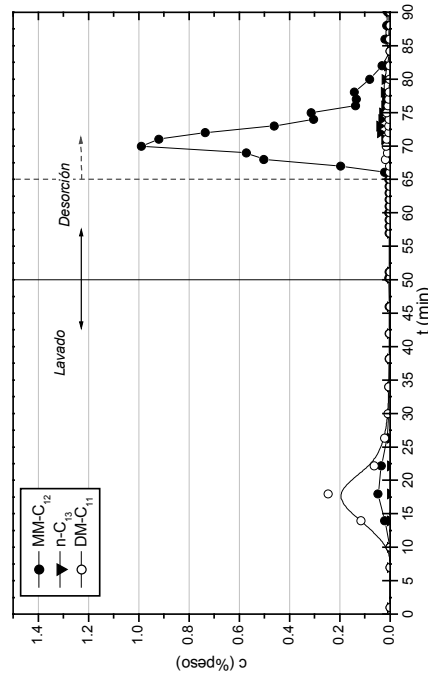


Figura 6-59.-Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción, Exp. LF-16. Tamiz: SII1-2.

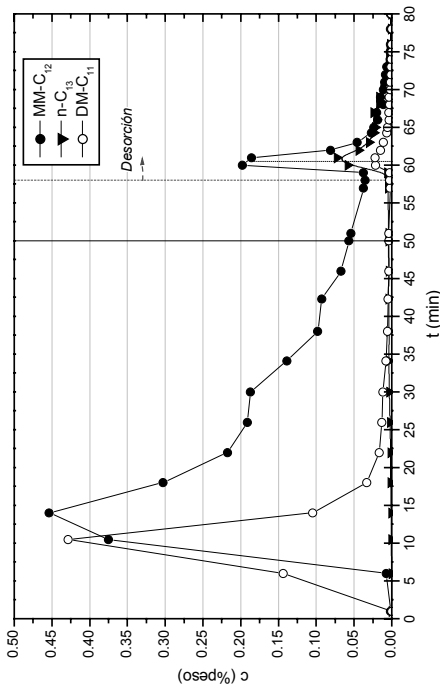


Figura 6-56.-Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción, Exp. LF-13. Tamiz: I16.

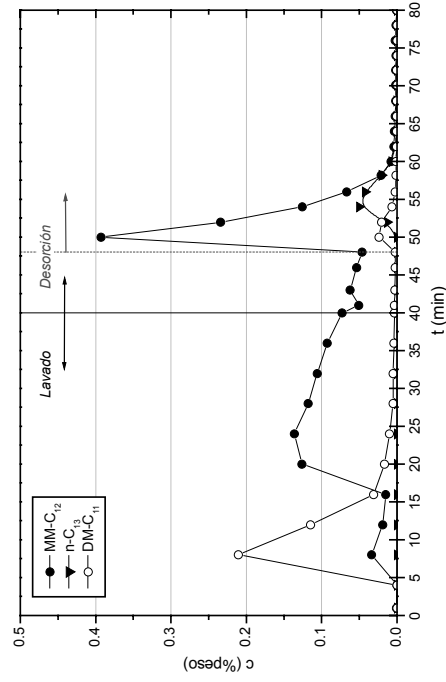


Figura 6-57.-Ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción, Exp. LF-14. Tamiz: SII1-2.

- Para las monometilparafinas, la curva de salida durante el lavado llega a solaparse parcialmente con la de desorción. La curva de salida de este grupo es claramente asimétrica y tiene un tiempo de salida medio significativamente superior al del otro grupo que también sale durante este período, el de los DM-C₁₁. Estos dos hechos parecen indicar que los MM-C₁₂ sufren una desorción por purga: los MM-C₁₂ adsorbidos durante la etapa de adsorción a rotura tiende a desorberse al ponerse en contacto con el disolvente puro. A continuación se produce la desorción por desplazamiento propiamente dicha.

En la Tabla 6-10 y en las figuras 6-60 a 6-62 se presentan los parámetros característicos más representativos de este tipo de ensayo, calculados a partir de las curvas de desorción que se presentan en las Figuras 6-56 a 6-59.

Tabla 6-10.- Experimentos preliminares en lecho fijo (ensayo de adsorción hasta t_R/lavado/desorción). Principales parámetros para el grupo de MM-C₁₂.

nº de orden	Muestra	Q _v cm ³ min ⁻¹	V _{des} / V _{lav}	% Retenido	% Desorbido	% Lavado
LF-13	I16	6.0	0.3	4	5	91
LF-14	Sil1-2	6.0	2.2	16	29	55
LF-15	I17	3.9	5.9	14	37	49
LF-16	Sil1-2	3.9	36.5	13	79	8

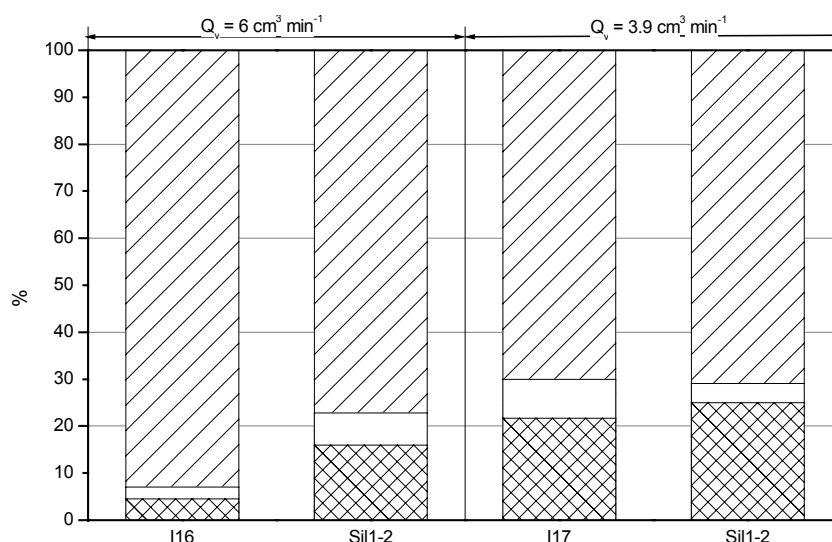


Figura 6-60.-Experimentos previos (LF-13 a LF-16). Porcentajes de lavado \square , desorción \square y retención \square sobre el total alimentado en la etapa de adsorción (mezcla E). Tamices MFI ácidos e intercambiados, Si/Al \geq 200. Grupo de las DM-C₁₁. T_{lecho}=175 °C, P_{lecho}=21 barg.

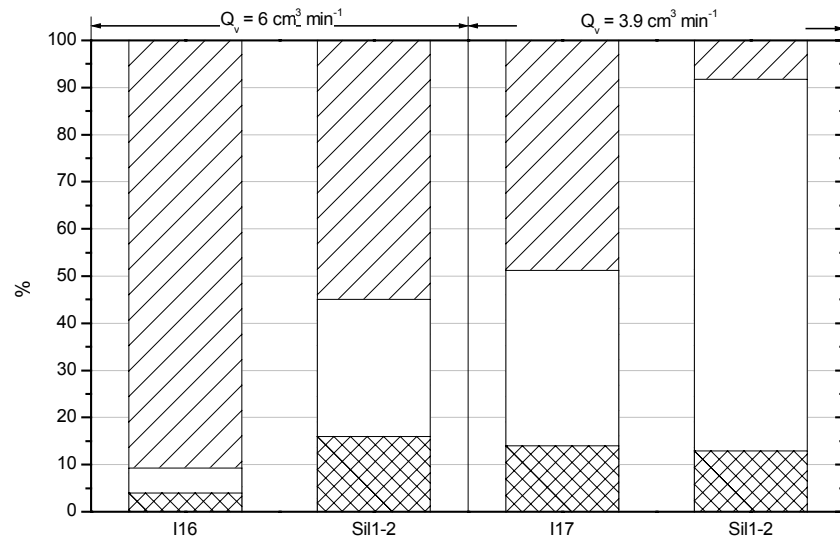


Figura 6-61.-Experimentos previos (LF-13 a LF-16). Porcentajes de lavado \square , desorción \square y retención \square sobre el total alimentado en la etapa de adsorción (mezcla E). Tamices MFI ácidos e intercambiados, Si/Al ≥ 200 . Grupo de los MM-C₁₂. $T_{\text{lecho}}=175$ °C, $P_{\text{lecho}}=21$ barg.

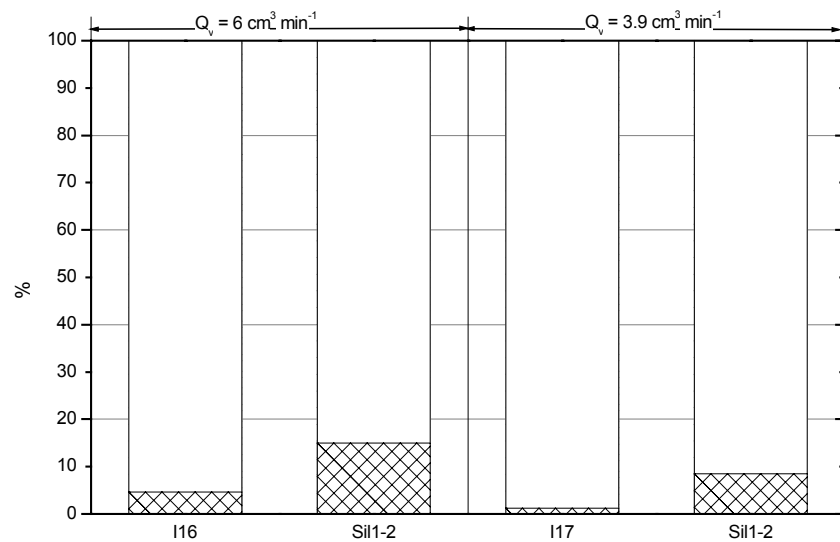


Figura 6-62.-Experimentos previos (LF-13 a LF-16). Porcentajes de lavado \square , desorción \square y retención \square sobre el total alimentado en la etapa de adsorción (mezcla E). Tamices MFI, Si/Al ≥ 200 . n-C₁₃. $T_{\text{lecho}}=175$ °C, $P_{\text{lecho}}=21$ barg.

Cuantitativamente, a partir de las proporciones de parafina desorbida, retenida y eluida durante el lavado, puede afirmarse que:

- La cantidad de n-C₁₃ retenida es reducida, aunque algo más elevada en el caso de la Silicalita.
- En cuanto al grupo de monometilparafinas, desde el punto de vista industrial, se debe operar en las condiciones de máxima relación v_{des}/v_{lav} , puesto que la capacidad desorbida durante la etapa de lavado se corresponde siempre con pérdidas de las parafinas que se pretenden recuperar en el extracto. Los resultados obtenidos (Tabla 6-10) apuntan a que resulta preferible:
 - Usar Silicalita en lugar de ZSM-5 intercambiadas, dado que presenta mayores porcentajes de recuperación de monometilparafinas. Esto es lógico ya que la Silicalita posee mayor afinidad por las parafinas lineales, y por tanto también es esperable que sea más afín por el n-C₅ presente en la mezcla de desorción.
 - Usar caudales bajos, que conducen a una reducción de la cantidad desorbida por purga. Este hecho revela una influencia notable del caudal sobre la velocidad de desorción, indicando que la desorción por purga corresponde a adsorbatos débilmente adsorbidos sobre los que hay una menor resistencia global a la transferencia. Sin embargo, una reducción de caudal implica una reducción proporcional del rendimiento de una operación industrial, por lo cual el caudal debe ser optimizado teniendo en cuenta ambos efectos.

6.3.2 INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA: INTERCAMBIO Y RELACIÓN Si/Al

Como ya se ha comentado, el craqueo de las n-parafinas y monometilparafinas que se desean separar es especialmente intensa sobre los tamices H-ZSM-5 por lo que es necesario eliminarlo para poder garantizar una operación estable a temperaturas de operación elevadas. El craqueo sólo puede reducirse mediante la reducción de la temperatura o el uso de materiales con el menor contenido en Al posible o con materiales intercambiados. En la Tabla 6-11 se muestran los experimentos realizados con esta finalidad. Se escogieron los tamices que presentaron mejores propiedades de adsorción de monometilparafinas en experimentos anteriores pero con unas nuevas condiciones de caudal, concentración y tiempo de contacto de MM-C₁₂ y temperatura de lecho de 165 °C. De esta forma puede estudiarse la influencia de la relación Si/Al sobre los parámetros de adsorción y del intercambio catiónico.

Las curvas de rotura presentan en todos los casos patrones semejantes a los que se muestran a modo de ejemplo en la Figura 6-63 para las parafinas agrupadas, y en la Figura 6-64 para las cinco monometilparafinas, sobre el tamiz Z11-3 (experimento LF-20).

Tabla 6-11.- Experimentos en lecho fijo (ensayo de adsorción hasta saturación), $T_{\text{lecho}}=165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_v=6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $M_2=11.70\text{ g}$, $t_{c,MM-C_{12}}=153\text{ min}$, mezcla E.

nº de orden	Parámetro objetivo	Tamiz	Cación	Si/Al	Craqueo
LF-17	Reproducibilidad-1	Z11-3	H	200	no
LF-18	Reproducibilidad-2	Z11-3	H	200	no
LF-19	Reproducibilidad-3	Z11-3	H	200	no
LF-20	Reproducibilidad-4	Z11-3	H	200	no
LF-21	Tamiz	Sil2-2	H	318	no
LF-22	Tamiz	I16-2	Na ⁺	200	no
LF-23	Tamiz	Sil1-2	H	295	no
LF-24	Tamiz	Z07-2	H	90	si ⁽¹⁾
LF-25	Tamiz	I13	Ca ²⁺	25	no

⁽¹⁾ Ligeramente craqueo del n-C₁₃

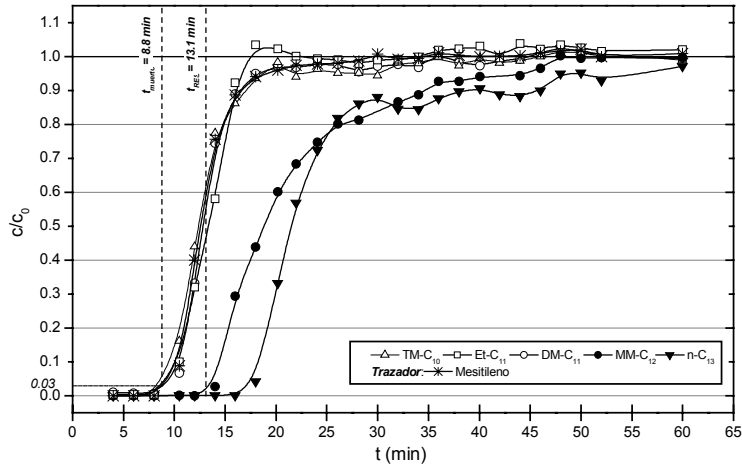


Figura 6-63.- Ensayo de adsorción hasta saturación, Exp. LF-20. Parafinas agrupadas y trazador. Tamiz: Z11-3. $Q_v = 6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $T_{\text{lecho}} = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{lecho}} = 21\text{ barg}$.

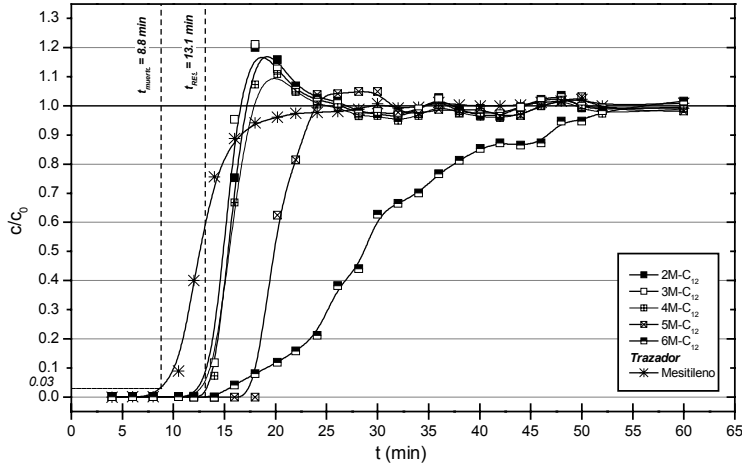


Figura 6-64.- Ensayo de adsorción hasta saturación, Exp. LF-20. Monometilparafinas. Tamiz: Z11-3. $Q_v = 6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $T_{\text{lecho}} = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{lecho}} = 21\text{ barg}$.

Respecto a los resultados por grupos de parafinas (Figura 6-63) se puede afirmar que:

- Sólo se adsorben de forma significativa $n\text{-C}_{13}$ y monometilparafinas (MM-C_{12}), con curvas de rotura significativamente posteriores a la del trazador. Éstas presentan dos tramos claramente diferenciados, comenzando por una subida con alta pendiente que va decreciendo formando largas colas de asentamiento. En consecuencia se obtienen grados de saturación pequeños (en torno al 30-40 %), característicos de adsorción de sistemas con λ próximos a la unidad, para los cuales la resistencia difusional es alta y por tanto los tiempos necesarios para lograr el equilibrio son largos, aunque a tiempos menores (p. ej. a rotura) ya se haya ocupado una fracción significativa del espacio poroso.
- El material Z07-2 (H-ZSM-5 con $\text{Si/Al} = 45$) provoca un ligero craqueo de la parafina lineal ($n\text{-C}_{13}$) por lo que los resultados de capacidad de adsorción que se presentan para este tamiz están ligeramente sobrevalorados.

En las figuras 6-65 y 6-66 se comparan las capacidades de adsorción a saturación sobre diferentes materiales, mientras que en las figuras 6-67 y 6-68 se efectúa dicha comparación para las capacidades hasta tiempo de rotura. Las selectividades de adsorción a saturación y a rotura se presentan en las figuras 6-69 y 6-70, respectivamente. De la observación de todas estas figuras puede decirse que:

- Las dos Silicalitas (Sil1-2 y Sil2-2) presentan la mayor capacidad de adsorción tanto a rotura como a saturación, debido tanto a una mayor adsorción de $n\text{-C}_{13}$ como de MM-C_{12} . A rotura, la muestra Sil2-2, producida por compactación de Silicalita pura (sin aglomerante), resultó equivalente en capacidad de adsorción a la muestra Sil1-2 (con 17% aglomerante).
- El tamiz I16-2 (ZSM-5 intercambiado con Na^+) presenta una capacidad de adsorción a saturación menor que su homólogo con igual relación $\text{Si/Al} = 200$ sin intercambiar, Z11-3 (H-ZSM-5), tanto para $n\text{-C}_{13}$ como para MM-C_{12} , sobre todo hasta tiempo de rotura. Este resultado coincide con lo ya encontrado y comentado en tanque agitado.
- A tiempo de saturación (Figura 6-69), todos los materiales presentan una alta selectividad hacia el grupo de las monometilparafinas (90-95%). Sin embargo, hasta tiempo de rotura (Figura 6-70) se observa un aumento apreciable de dicha selectividad al aumentar la relación Si/Al , con un máximo del 94 % para la Silicalita Sil1-2.

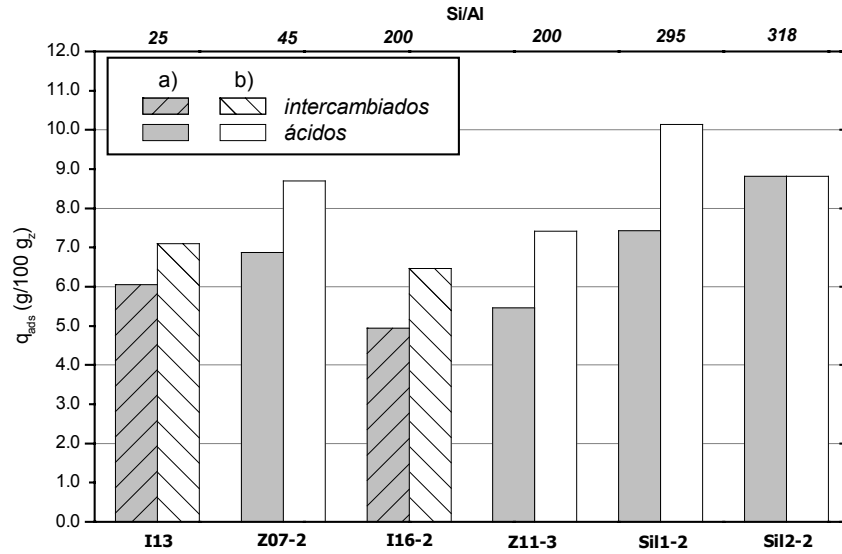


Figura 6-65.- Adsorción hasta saturación. Capacidad de adsorción de MM-C₁₂ de tamices MFI a) referida a la masa total de adsorbente ; b) referida a la masa de zeolita en el adsorbente. Exp. LF-17 a LF-25. Mezcla E. T_{lecho}=165 °C, P_{lecho}=21 barg.

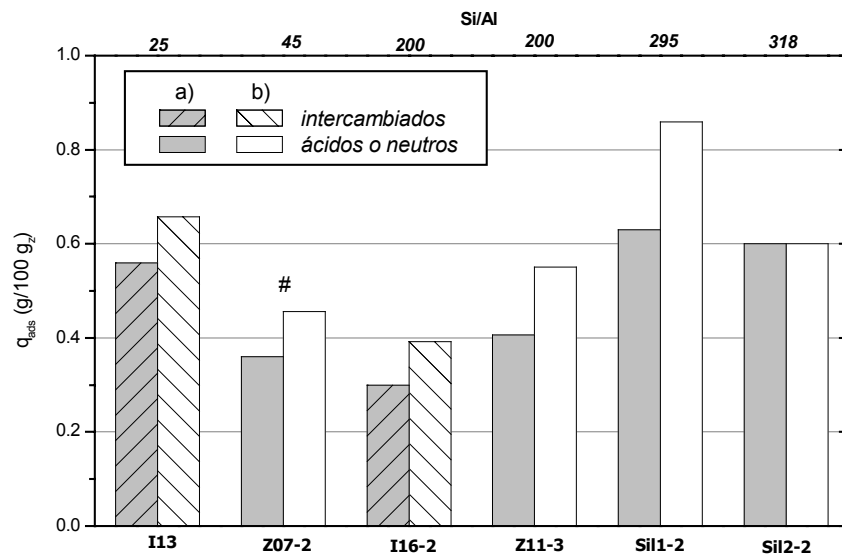


Figura 6-66.- Adsorción hasta saturación. Capacidad de adsorción de n-C₁₃ de tamices MFI a) referida a la masa total de adsorbente ; b) referida a la masa de zeolita en el adsorbente. Exp. LF-17 a LF-25. Mezcla E. T_{lecho}=165 °C, P_{lecho}=21 barg. #: Craqueo

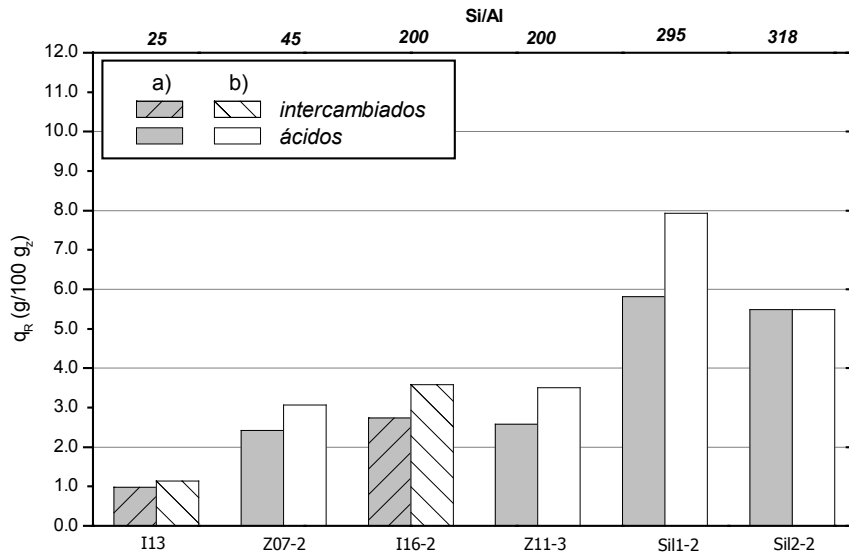


Figura 6-67.- Adsorción hasta rotura. Capacidad de adsorción de MM-C₁₂ de tamices MFI a) referida a la masa total de adsorbente; b) referida a la masa de zeolita en el adsorbente Exp. LF-17 a LF-25. Mezcla E. T_{lecho}=165 °C, P_{lecho}=21 barg.

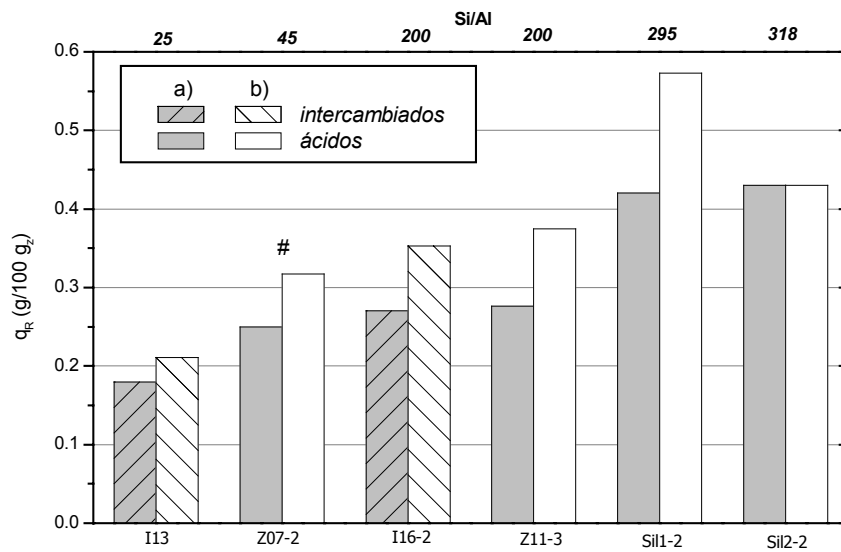


Figura 6-68.- Adsorción hasta rotura. Capacidad de adsorción de n-C₁₃ de tamices MFI a) referida a la masa total de adsorbente; b) referida a la masa de zeolita en el adsorbente Exp. LF-17 a LF-25. Mezcla E. T_{lecho}=165 °C, P_{lecho}=21 barg. #: Craqueo

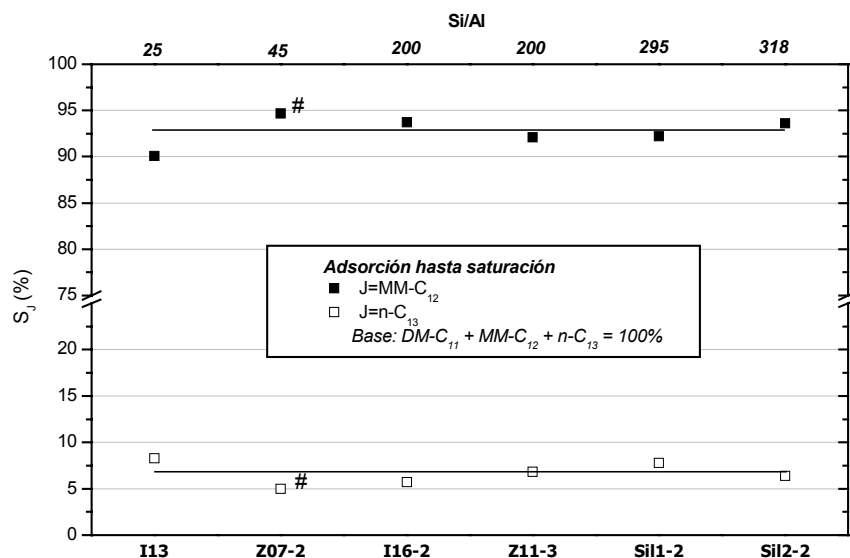


Figura 6-69.- Adsorción hasta saturación. Selectividad de adsorción de tamices MFI, Exp. LF-17 a LF-25. Mezcla E. T_{lecho} = 165 °C. #: Craqueo de la parafina lineal

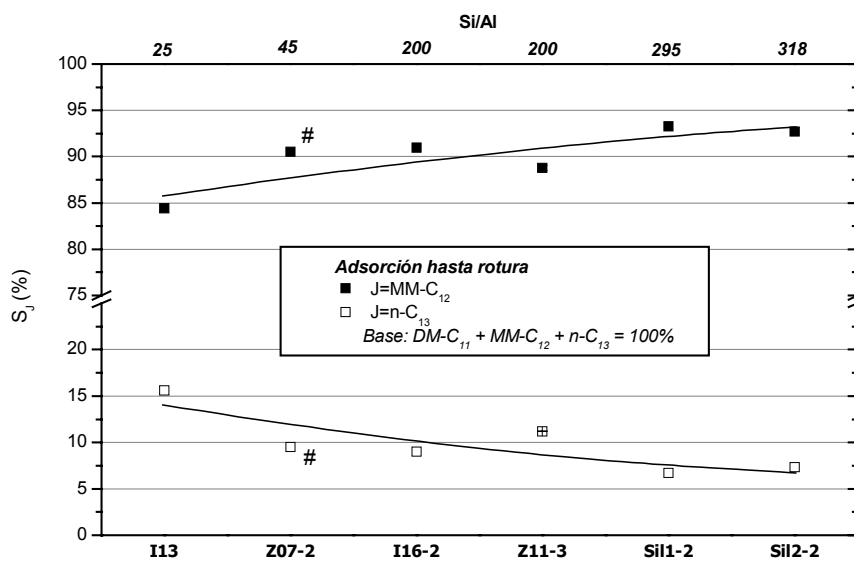


Figura 6-70.- Adsorción hasta rotura. Selectividad de adsorción de tamices MFI, Exp. LF 17 a LF-25. Mezcla E. T_{lecho} = 165 °C. #: Craqueo de la parafina lineal

Respecto a los resultados de adsorción de monometilparafinas (Figura 6-64) se puede afirmar que:

- A tiempo de rotura se adsorben cantidades significativas de todas ellas, pues su punto de rotura es claramente superior al del trazador. Puede apreciarse que el 6M-C₁₂ presenta un tiempo de rotura mal definido, característico de una sustancia de escasa difusividad (q_R baja) pero con suficiente afinidad por el adsorbente (q_{ads} significativa).
- A medida que la curva de rotura se desarrolla, existe un claro desplazamiento de las parafinas con el grupo metilo en posición más extrema (2, 3 y 4 M-C₁₂) por el 6 M-C₁₂, de mayor afinidad, que en consecuencia es el adsorbato que presenta una curva de rotura con mayor tiempo de asentamiento. Este desplazamiento se refleja sobre todo en unos valores de la pendiente significativamente mayores a los del trazador, lo cual en ocasiones produce un sobrepico (región con $c/c_0 > 1$) de las parafinas desplazadas antes de su asentamiento (Denayer y col., 2003; Lazo, 2000; Stelzer y col., 1998; Weitkamp y col., 1993; Suzuki, 1990).
- La composición química del adsorbente tiene cierta influencia sobre la selectividad de adsorción, ya que dicho desplazamiento fue especialmente pronunciado en el caso de la muestra I16-2 (para la cual se desplaza incluso el 5 M-C₁₂), y mucho más débil en los tamices Z07-2 e I13. La intensidad con que el 6 M-C₁₂ desplaza al resto de monometilparafinas sigue el orden: I16-2 > Z11-3 \approx Si1-2 \approx Si2-2 >> Z07-2 \approx I13.

Las capacidades de adsorción a saturación (q_{ads}) se presentan en la Figura 6-71, y las correspondientes hasta tiempo de rotura (q_R), Figura 6-72. De estos resultados se deduce que:

- En cuanto al efecto de la posición del grupo metilo, la capacidad de adsorción de MM-C₁₂ individuales a saturación (q_{ads}), para todos los materiales, sigue el orden: 6 M-C₁₂ > 5 M-C₁₂ >> 4 M-C₁₂ > 3 M-C₁₂ \approx 2 M-C₁₂. No obstante, de estas observaciones no puede concluirse con total seguridad que los adsorbentes empleados sean más selectivos hacia las monometilparafinas centrales (5 y 6 M-C₁₂), ya que éstas son mayoritarias en la alimentación (mezcla E). A rotura se observan tendencias similares, aunque la incertidumbre asociada al punto de rotura del 6 M-C₁₂ junto a la falta de resolución en cromatografía de gases entre 5 y 6 M-C₁₂ en las muestras cercanas al punto de rotura no permite distinguir claramente el comportamiento de ambas.
- En cuanto a la composición química del tamiz, se aprecia una tendencia similar a la observada en el ensayo en tanque agitado, con el siguiente orden de capacidad de adsorción: Silicalita (Si/Al = 295-318) > ZSM-5 (Si/Al = 45-200) > ZSM-5 (Si/Al = 25). Esta diferencia es más acusada a rotura, debido a la mayor o menor resistencia a la difusión interna en el interior de los canales microporosos del adsorbente: La Silicalita es el tamiz con paso más despejado, al no contener apenas átomos distintos de Si y O; por el contrario, la ZSM-5 intercambiada con Ca²⁺ (I13) posee una alta concentración de cationes extrarred.

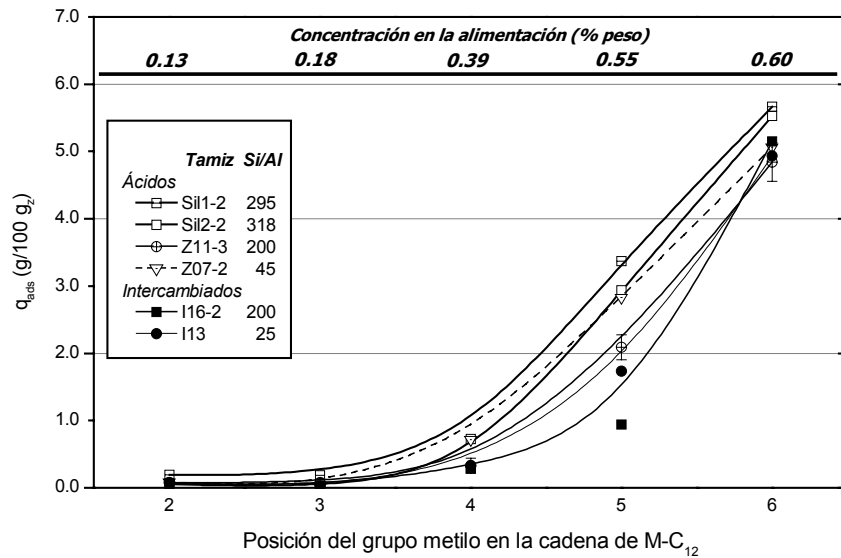


Figura 6-71.- Adsorción hasta saturación, Exp. LF 17 a LF-25. Adsorción individual de monometilparafinas sobre tamices MFI. Mezcla E. $T_{\text{lecho}}=165$ °C, $P_{\text{lecho}}=21$ barg.

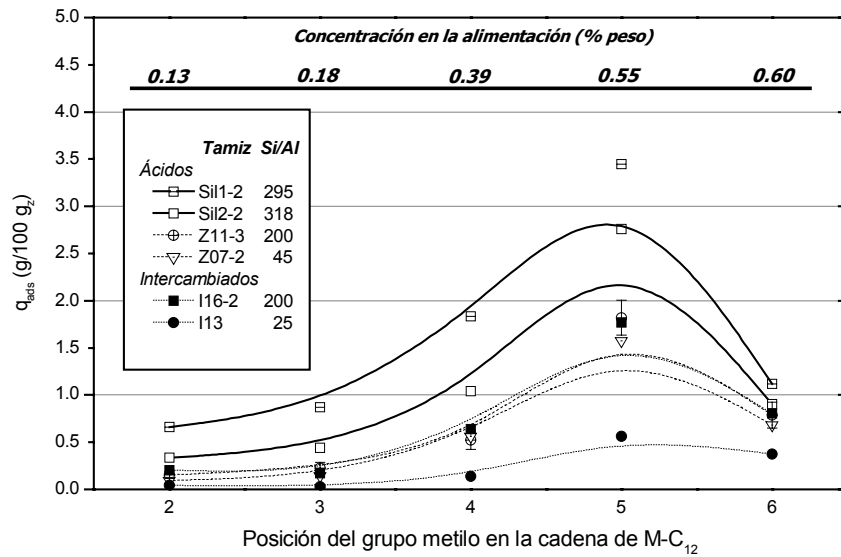


Figura 6-72.- Adsorción hasta rotura, Exp. LF-17 a LF-25. Adsorción individual de monometilparafinas sobre tamices MFI. Mezcla E. $T_{\text{lecho}}=165$ °C, $P_{\text{lecho}}=21$ barg.

Todo lo observado hasta ahora conduce a elegir como adsorbente más adecuado para la separación selectiva de monometilparafinas la zeolita aglomerada H-ZSM-5 con relación Si/Al = 200 de Süd-Chemie (muestra Z11-3), por dos motivos: i) Resulta ser el adsorbente más próximo a la Silicalita en propiedades de adsorción; ii) Está disponible en el mercado en forma de pellets de tamaño y resistencia mecánica aceptables para el uso industrial. Por ello, en los siguientes Apartados 6.3.3 y 6.3.4 los parámetros de adsorción se presentan referidos siempre a la masa total de adsorbente (zeolita + aglomerante). Asimismo, la temperatura del lecho se rebajó hasta

los 155 °C para evitar completamente el craqueo. A esta temperatura, la viscosidad del alimento de la posible unidad industrial todavía tiene un valor adecuado (ver Apéndice III).

6.3.3 INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN SOBRE LOS PARÁMETROS DE ADSORCIÓN HASTA TIEMPO DE ROTURA

Se realizó una serie de experimentos con que comprobar la influencia sobre los parámetros a rotura de las siguientes variables de operación (LF-26 y LF-28 a LF-35, Apartado 6.3.3): tiempo de contacto de MM-C₁₂ (t_{c,MM-C12}, 100 a 200 min), caudal (Q_v, en régimen laminar, 2.4 a 9.4 cm³ min⁻¹) y concentración de MM-C₁₂ (C_{MM-C12}, 0.850 a 4.60 % peso), intervalos establecidos a partir de los resultados obtenidos anteriormente. Las condiciones principales de operación se resumen en la Tabla 6-12. También se realizó un experimento hasta t_R/lavado/desorción para completar el estudio (LF-38, Apartado 6.3.4). La capacidad a rotura en dichos Apartados 6.3.3 y 6.3.4 se expresa referida a la masa total de lecho. Finalmente, se determinó la isoterma experimental de equilibrio (experimentos LF-26 a LF-37, Apartado 6.4) a partir de los valores de capacidad de adsorción a saturación obtenidos, referidos a la masa de zeolita pura del lecho.

Tabla 6-12.- Ensayos en lecho fijo, tamiz H-ZSM-5 (muestra Z11-3, Si/Al = 200). T_{lecho} = 155. Mezcla F.

Ref. exp.	Tipo de ensayo	Parámetro objetivo	M _z g	Q _v cm ³ min ⁻¹	Re ⁽¹⁾ -	C _{MM-C12} %peso	t _{c,MM-C12} min
LF-26	Adsorción hasta saturación	Rotura: C _{MM-C12}	11.70	2.4	206	4.60	153
LF-27	Adsorción hasta saturación	Isoterma equilibrio	11.70	6.0	514	2.81	100
LF-28	Adsorción hasta saturación	Rotura: Q _v , C _{MM-C12}	2.162	2.4	206	0.850	153
LF-29	Adsorción hasta saturación	Isoterma equilibrio	8.648	9.4	822	0.850	153
LF-30	Adsorción hasta saturación	Rotura: t _{c, MM-C12}	3.540	6.0	514	0.850	100
LF-31	Adsorción hasta saturación	Rotura: Q _v , t _{c, MM-C12}	5.405	6.0	514	0.850	153
LF-32	Adsorción hasta saturación	Rotura: t _{c, MM-C12}	7.053	6.0	514	0.850	200
LF-33	Adsorción hasta saturación	Rotura: t _{c, MM-C12}	7.053	6.0	514	0.850	200
LF-34	Adsorción hasta saturación	Rotura: Q _v	8.648	9.4	822	0.850	153
LF-35	Adsorción hasta saturación	Rotura: C _{MM-C12}	7.138	2.4	206	2.81	153
LF-36	Adsorción hasta saturación	Isoterma equilibrio	11.70	2.4	206	7.02	100
LF-37	Adsorción hasta saturación	Isoterma equilibrio	2.162	9.4	822	0.213	153
LF-38	Adsorción hasta t _R /lavado/desorción	Pureza extracto, R	7.053	6.0	514	0.850	155

⁽¹⁾ Referido a la sección vacía de la conducción

a) Influencia del tiempo de contacto

Se estudió la influencia del tiempo de contacto del grupo de las monometilparafinas, definido en el Apartado 5 como:

$$t_{c,MM-C12} = \frac{100 \times M_z}{Q_v \times \rho_m \times C_{MM-C12}}$$

donde:

- Q_v: Caudal volumétrico alimentado = 6.0 cm³ min⁻¹
- C_{MM-C12}: Concentración total de monometilparafinas = 0.850 % peso
- ρ_m: Densidad de la alimentación ≈ ρ_{T-C} = 0.692 g cm⁻³
- M_z: Masa de zeolita variable (g)

Resulta evidente que al fijar $c_{MM-C_{12}}$ y Q_V la única forma de variar el tiempo de contacto es modificando la masa de adsorbente, M_z y por tanto la longitud del lecho. Teóricamente la longitud de lecho puede afectar al proceso:

- Si el lecho no queda bien compactado (lo cual puede suceder sobre todo en caso de lechos largos), puesto que entonces las discontinuidades del mismo pueden alterar las curvas de rotura, al aumentar la dispersión axial promedio (sobre todo a caudales bajos) o dar lugar a caminos preferenciales que reducirían el tiempo de rotura (sobre todo a caudales altos).
- Si la longitud de lecho fuera insuficiente para que se desarrollase plenamente el frente de adsorción característico en el caso de isothermas favorables lo que conduciría a tiempos de rotura inferiores a los que corresponderían a un lecho de longitud suficiente.
- Si la longitud de lecho fuera superior al tramo isoterma de la instalación, tal como se expone en el Apéndice VI. Teniendo en cuenta este factor, la cantidad máxima de lecho utilizada fue de 11.70 g, correspondiente a 1.15 m.

Se realizaron 4 experimentos para $t_{c,MM-C_{12}}$ de 100, 153 y 200 min (este último repetido), LF-30 a LF-33. Los resultados para los parámetros de adsorción se muestran en las figuras 6-73 a 6-77:

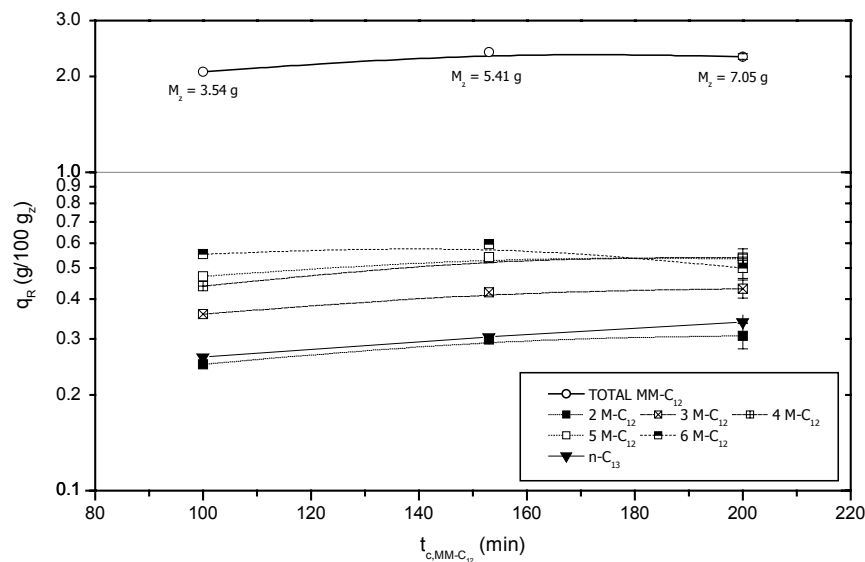


Figura 6-73.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-30 a LF-33. Influencia del tiempo de contacto de MM-C₁₂ sobre la capacidad a rotura. $c_{MM-C_{12}} = 0.850$ % p, $Q_V = 6.0$ cm³ min⁻¹.

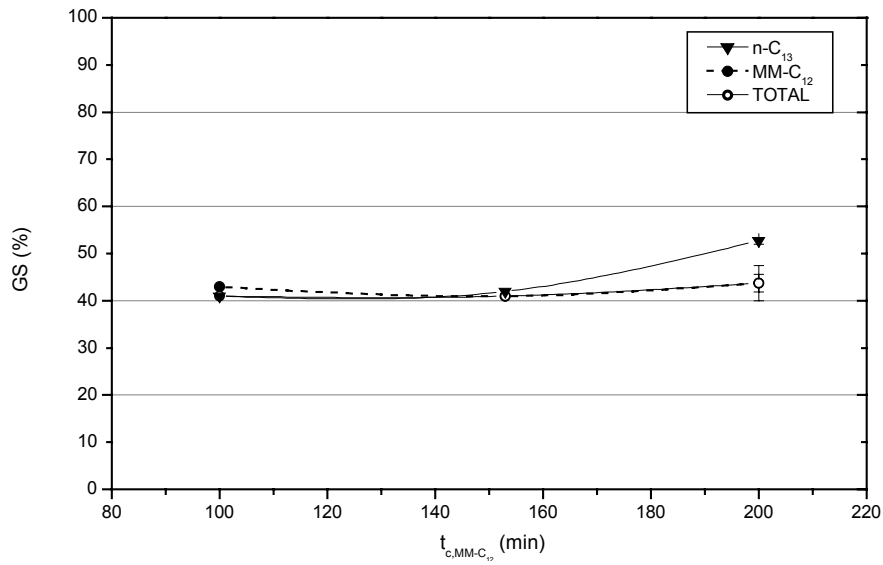


Figura 6-74.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-30 a LF-33. Influencia del tiempo de contacto de MM-C₁₂ sobre el Grado de Saturación. $c_{MM-C_{12}} = 0.850\%$ p, $Q_v = 6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

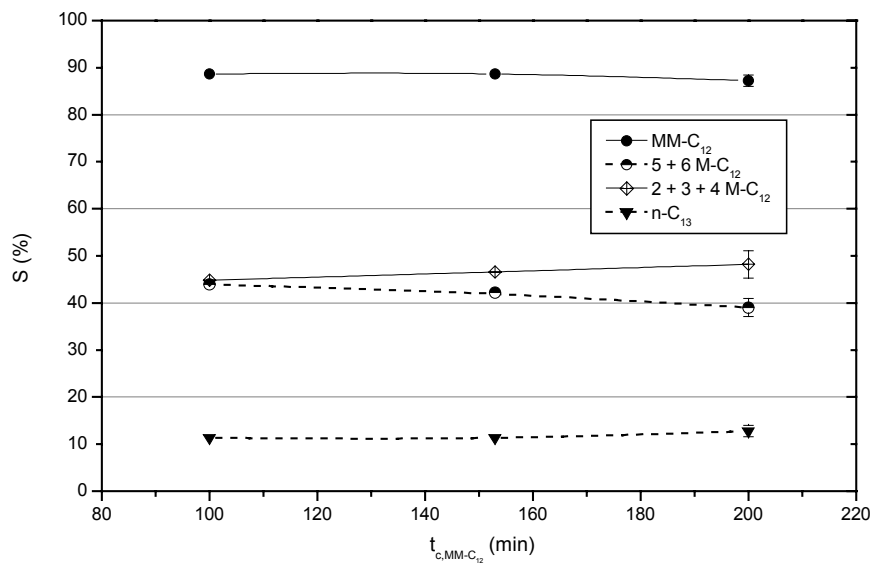


Figura 6-75.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-30 a LF-33. Influencia del tiempo de contacto de MM-C₁₂ sobre la Selectividad a rotura. $c_{MM-C_{12}} = 0.850\%$ p, $Q_v = 6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

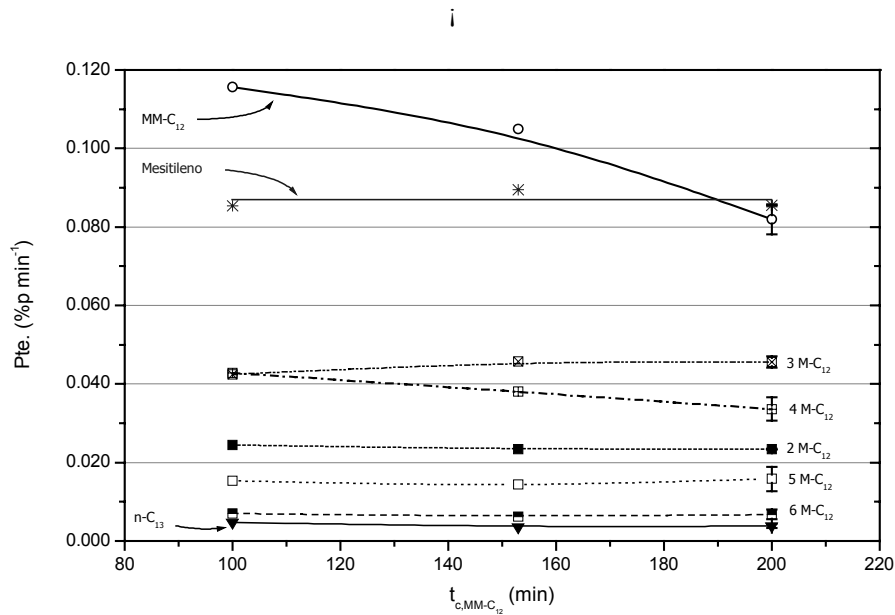


Figura 6-76.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-30 a LF-33. Influencia del tiempo de contacto de MM-C₁₂ sobre la pendiente de la curva de rotura. $c_{MM-C12}=0.850\% p$, $Q_v=6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

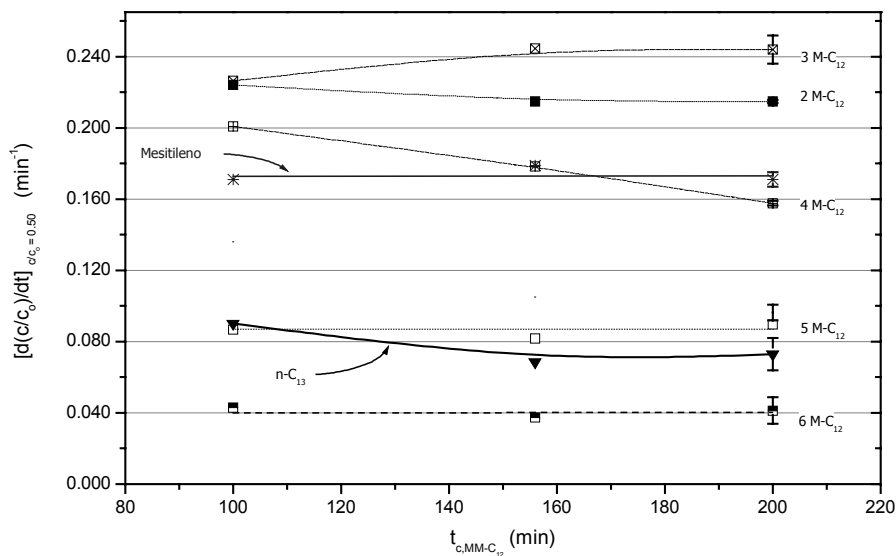


Figura 6-77.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-30 a LF-33. Influencia del tiempo de contacto de MM-C₁₂ sobre la derivada de la curva de rotura. $c_{MM-C12}=0.850\% p$, $Q_v=6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.

De la observación de estas figuras puede afirmarse que:

- El tiempo de contacto no tiene una influencia significativa sobre la capacidad de adsorción a rotura, y por lo tanto tampoco sobre el Grado de Saturación.
- Un tiempo de contacto elevado parece favorecer ligeramente la selectividad hacia las parafinas extremas (2+3+4 M-C₁₂) aunque la diferencia máxima encontrada entre éstas y las centrales (5+6 M-C₁₂) no es significativa (40 vs. 49 % para $t_{c,MM-C_{12}} = 200$ min).
- El trazador mantiene una pendiente constante, lo cual confirma que todos los experimentos se realizaron con una dispersión axial equivalente y que, por tanto, la distinta longitud de lecho no afecta significativamente a la fluidodinámica del sistema. Sólo el 4 M-C₁₂ sufre una variación apreciable de la pendiente de la curva de rotura (Figura 6-76). Las derivadas de las curvas de rotura del 2 y 3 M-C₁₂ fueron claramente superiores a la del trazador, lo cual indica que estas metilparafinas son desplazadas por 5 y 6 M-C₁₂ (Figura 6-77). Por todo ello, puede afirmarse que la difusividad global es superior para las monometilparafinas extremas que para las centrales.

En resumen, puede concluirse que el tiempo de contacto no afecta significativamente a la capacidad ni a la selectividad de adsorción a rotura en el intervalo estudiado.

b) Influencia del caudal

Se realizaron tres experimentos variando el caudal total alimentado $Q_v = 2.4, 6.0$ y $9.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (LF-28, LF-31 y LF-34, respectivamente). Los resultados para los cinco parámetros de adsorción analizados se muestran en las figuras 6-78 a 6-82:

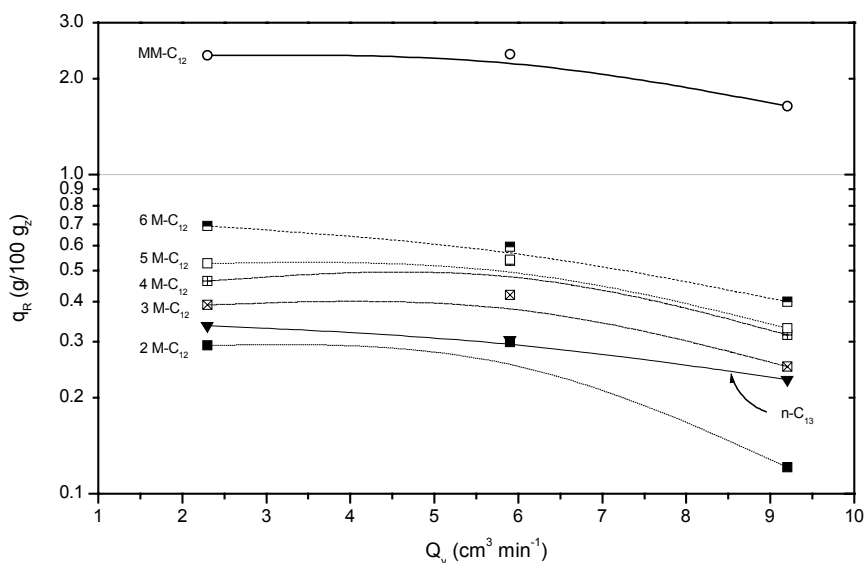


Figura 6-78.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-28, LF-31 y LF-34. Influencia del caudal sobre la capacidad a rotura. $c_{MM-C_{12}} = 0.850 \%$ p, $t_{c,MM-C_{12}} = 153$ min.

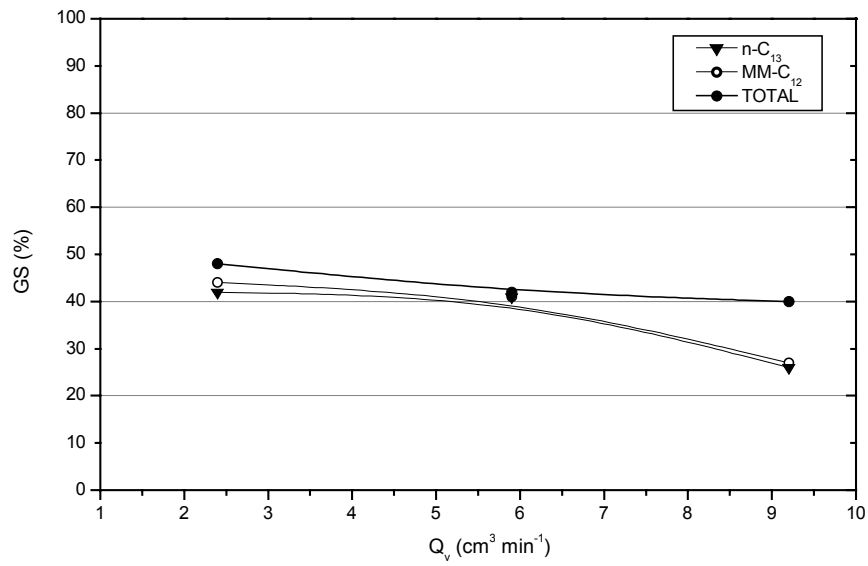


Figura 6-79.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-28, LF-31 y LF-34. Influencia del caudal sobre el Grado de Saturación. $c_{\text{MM-C}_{12}} = 0.850 \%$ p, $t_{c,\text{MM-C}_{12}} = 153$ min.

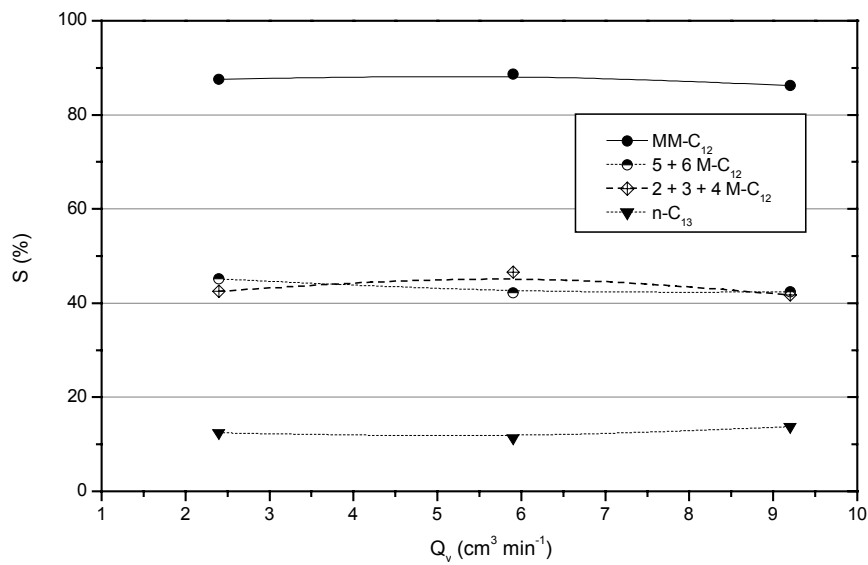


Figura 6-80.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-28, LF-31 y LF-34. Influencia del caudal sobre la Selectividad a rotura. $c_{\text{MM-C}_{12}} = 0.850 \%$ p, $t_{c,\text{MM-C}_{12}} = 153$ min.

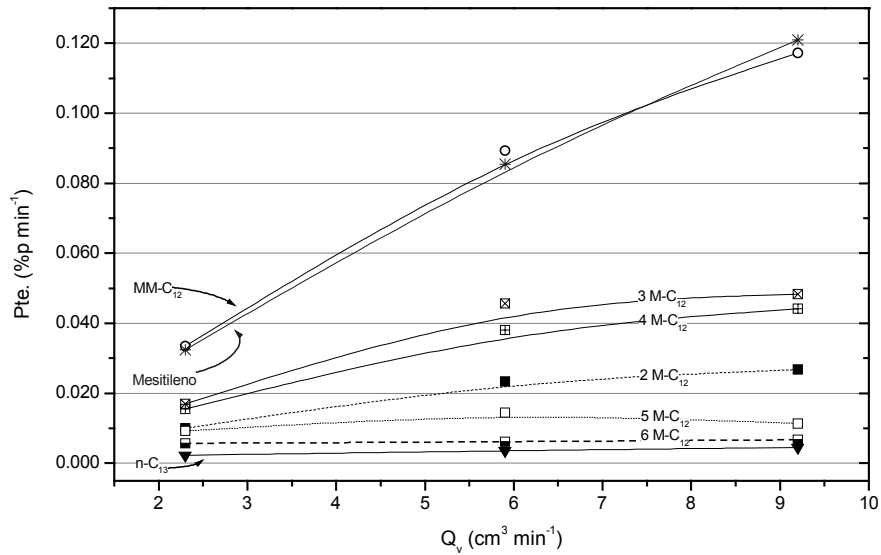


Figura 6-81.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-28, LF-31 y LF-34. Influencia del caudal sobre la pendiente de la curva de rotura. $c_{\text{MM-C12}} = 0.850\% \text{ p}$, $t_{c,\text{MM-C12}} = 153 \text{ min}$.

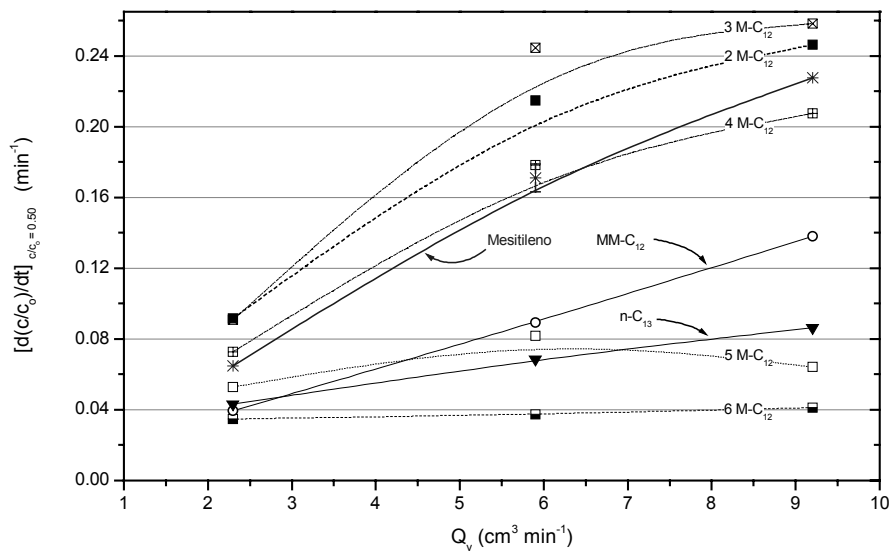


Figura 6-82.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-28, LF-31 y LF-34. Influencia del caudal sobre la derivada de la curva de rotura. $c_{\text{MM-C12}} = 0.850\% \text{ p}$, $t_{c,\text{MM-C12}} = 153 \text{ min}$.

De la observación de estas figuras puede afirmarse que:

- La capacidad a rotura (y con ella el Grado de Saturación) desciende al aumentar el caudal para todos los adsorbibles. Esto es lógico, puesto que una velocidad lineal mayor implica siempre una velocidad de frente brusco de adsorción mayor; por ello el tiempo de rotura disminuye al aumentar el caudal.
- La Selectividad de adsorción no varía con el caudal, por lo cual el razonamiento anterior es válido tanto para el n-C₁₃ como para las monometilparafinas extremas y centrales.
- La pendiente de la curva de rotura aumenta con el caudal, lo cual es lógico puesto que al aumentar la velocidad de paso alrededor de la partícula de adsorbente se disminuye la resistencia a la transferencia externa y con ello la resistencia a la difusión global. Sin embargo, este aumento es despreciable en el caso de las parafinas centrales. Esto indica que la difusión de éstas está mucho más limitada por la difusión interna que en caso de las parafinas extremas y por tanto su difusividad global no se ve afectada significativamente por el aumento del caudal.
- Análogamente a lo mencionado en el apartado a) anterior, sólo el 4 M-C₁₂ muestra una derivada de la curva de rotura próxima a la del trazador. En todos los casos se produce el desplazamiento de 2 y 3 M-C₁₂, cuyas derivadas son claramente superiores a la del trazador, por las parafinas 5 y 6 M-C₁₂, cuyas derivadas son considerablemente inferiores.

Así pues, según era previsible, hasta tiempo de rotura, el caudal afecta a la capacidad de adsorción pero no a la selectividad ni a la velocidad de adsorción en el intervalo estudiado.

c) **Influencia de la concentración de monometilparafinas**

Se realizaron tres experimentos variando la concentración de monometilparafinas en el alimento $c_{MM-C_{12}} = 0.850, 2.81$ y 4.60 % peso (LF-26, LF-28 y LF-35, respectivamente). A partir de los resultados del apartado anterior se fijó un caudal de $2.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, para el cual se encontraron las diferencias más nítidas en la capacidad de adsorción a rotura. Los resultados para los cinco parámetros estudiados se muestran en las figuras 6-83 a 6-87.

La capacidad de adsorción hasta tiempo de rotura (Figura 6-83) parece pasar por un máximo para todos los adsorbatos excepto para el 6 M-C₁₂. Una posible explicación de este hecho es que para bajas concentraciones, la mayor difusividad de la parafina lineal y de las monometilparafinas extremas favorece su adsorción a rotura. Sin embargo, a mayores concentraciones la mayor afinidad del adsorbente por el 6 M-C₁₂ prevalece, favoreciendo su adsorción y el desplazamiento de los demás adsorbatos del interior del tamiz.

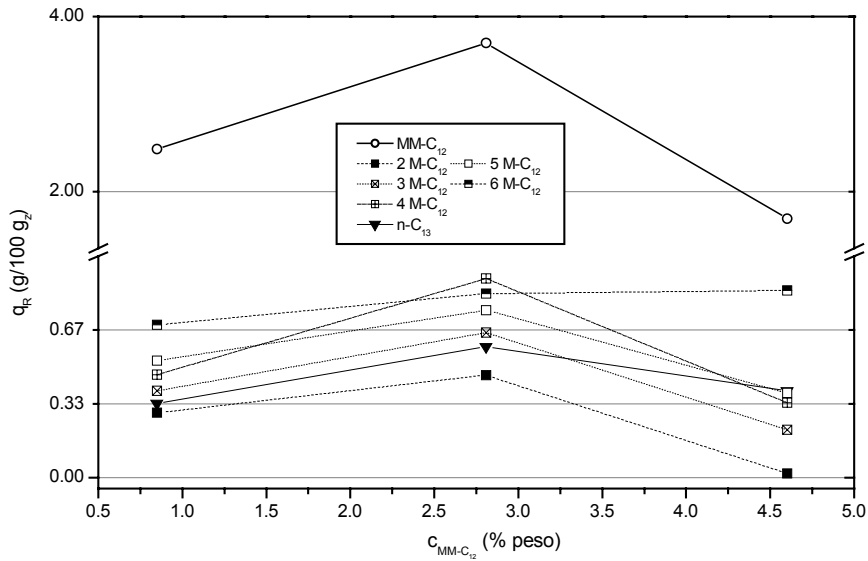


Figura 6-83.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-26, LF-28 y LF-35. Influencia de la concentración de MM-C₁₂ sobre la capacidad a rotura. $Q_v = 2.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $t_{c,MM-C_{12}} = 153 \text{ min}$.

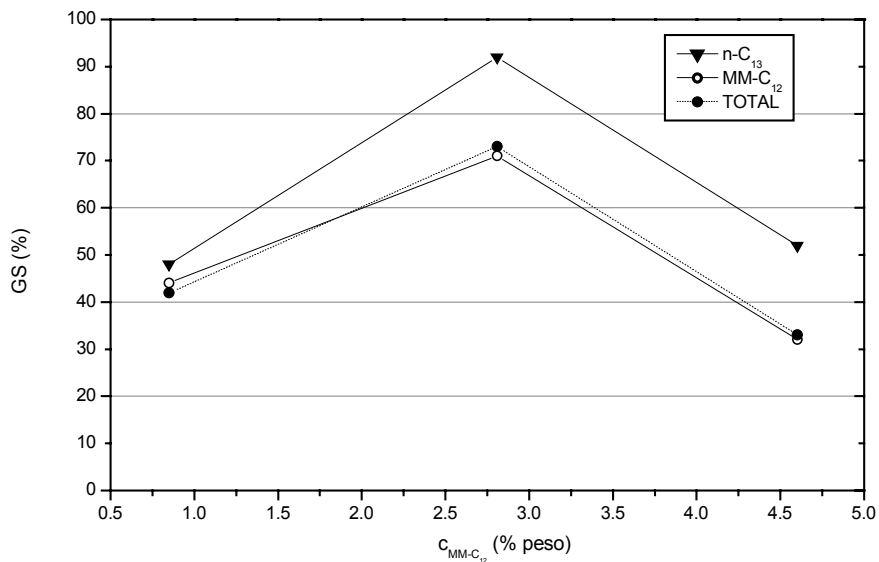


Figura 6-84.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-26, LF-28 y LF-35. Influencia de la concentración de MM-C₁₂ sobre el Grado de Saturación. $Q_v = 2.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $t_{c,MM-C_{12}} = 153 \text{ min}$.

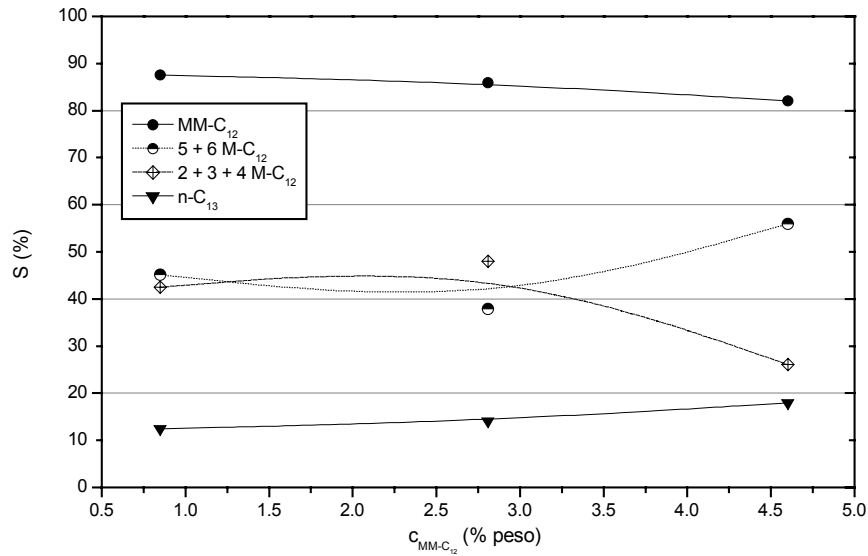


Figura 6-85.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-26, LF-28 y LF-35. Influencia de la concentración de MM-C₁₂ sobre la Selectividad a rotura. $Q_v = 2.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $t_{c,MM-C_{12}} = 153 \text{ min}$.

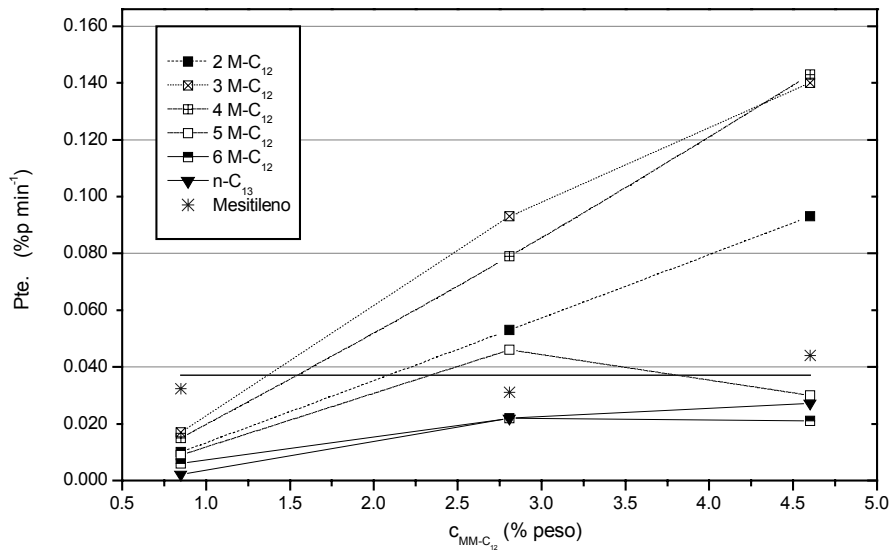


Figura 6-86.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-26, LF-28 y LF-35. Influencia de la concentración de MM-C₁₂ sobre la pendiente de la curva de rotura (Pte.). $Q_v = 2.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $t_{c,MM-C_{12}} = 153 \text{ min}$.

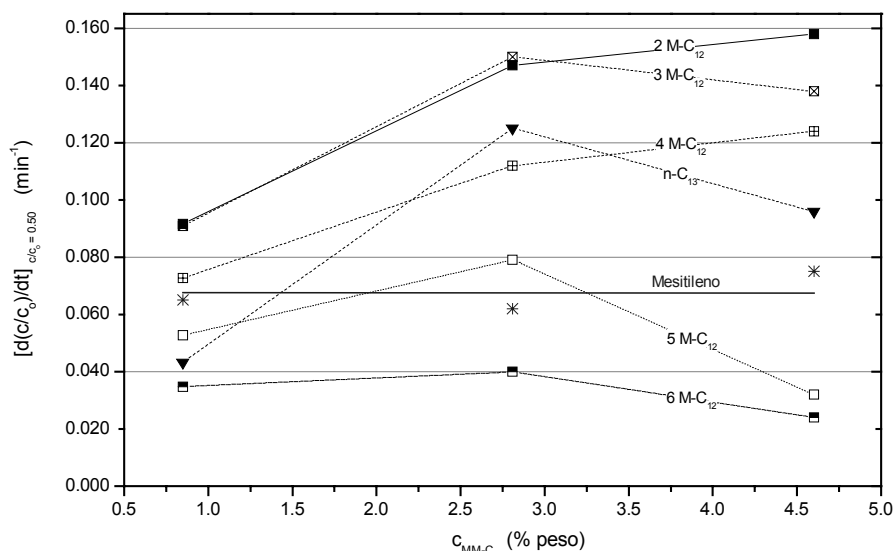


Figura 6-87.- Adsorción hasta saturación, exp. LF-26, LF-28 y LF-35. Influencia de la concentración de MM-C₁₂ sobre la derivada de la curva de rotura. $Q_v = 2.4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $t_{c,MM-C_{12}} = 153 \text{ min}$.

De la observación de estas figuras puede decirse que:

- La concentración total de monometilparafinas afecta significativamente a todos los parámetros estudiados, sobre todo en el caso de las monometilparafinas extremas.
- Aunque la capacidad a rotura y el Grado de Saturación presentan un máximo para una concentración intermedia, la selectividad hacia monometilparafinas extremas sufre un descenso apreciable para la máxima concentración estudiada. Este descenso confirma lo mencionado respecto a la mayor preferencia por las monometilparafinas centrales para concentraciones mayores.
- En consonancia con el punto anterior, la 6 M-C₁₂ llega a desplazar al resto de monometilparafinas y al n-C₁₃. No obstante, un aumento de la concentración no parece afectar significativamente a la difusión del 6 M-C₁₂, que mantiene su pendiente prácticamente constante.

Por tanto puede afirmarse que un aumento de concentración de monometilparafinas parece favorecer tanto la capacidad como la selectividad del adsorbente hacia el 6 M-C₁₂.

6.3.4 ENSAYO DE ADSORCIÓN HASTA t_R /LAVADO/DESORCIÓN

Los resultados del ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción a $T_{lecho} = 155 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{MM-C_{12}} = 0.850 \text{ } \%$ peso y $Q_v = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ se presentan en la Figura 6-88 y en la Tabla 6-13 para el conjunto de parafinas y en la Figura 6-89 y en la Tabla 6-14 para el grupo de MM-C₁₂, respectivamente. Asimismo, en la Figura 6-90 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para cada monometilparafina, indicándose las fracciones eliminada en el lavado, desorbida y retenida en el tamiz. La capacidad de adsorción se expresa referida a la masa de lecho total.

Debido a las largas colas de asentamiento que presenta la curva de las monometilparafinas durante la etapa de lavado, se produce un solapamiento con la de desorción. Para determinar en qué momento debe comenzar la etapa de desorción se llevó a cabo un experimento previo con el que se midió el tiempo en que terminan de salir los no adsorbibles, y de modo que el extracto recogido durante la etapa de desorción resulte exento de estas impurezas.

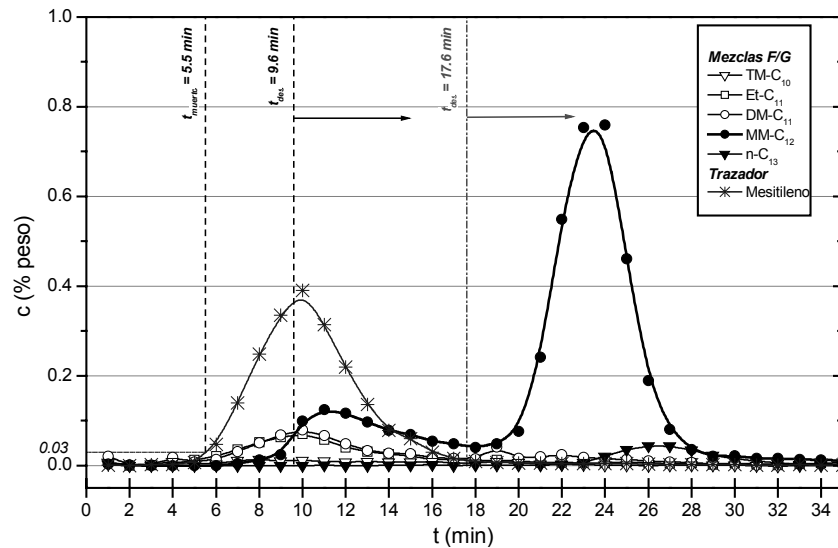


Figura 6-88.- Adsorción hasta t_R /lavado/desorción. Parafinas agrupadas. Tamiz: Z11-3. Mezclas F (adsorción, $c_{MM-C12} = 0.850$ % p) y G (desorción), $Q_V = 6.0$ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, $t_{c,MM-C12} = 200$ min, $T_{lecho} = 155$ °C.

Tabla 6-13.- Experimento LF-38. Parámetros característicos. Parafinas agrupadas y trazador.

Parámetro	Udad.	TM-C ₁₀	DM-C ₁₁	Et-C ₁₁	MM-C ₁₂	n-C ₁₃	TOTAL	Trazador
C_0	% peso	0.019	0.144	0.100	0.850	0.052	1.200	0.500
$m_{alimentado}$	g	0.004	0.028	0.019	0.163	0.010	0.230	0.096
m_{des}	g	0.001	0.006	0.002	0.119	0.009	0.136	0.000
m_{lav}	g	0.006	0.023	0.022	0.038	0.001	0.089	0.096
q_0	g/100 g _z	0.051	0.391	0.272	2.31	0.142	3.26	1.359
q_{lav}	g/100 g _z	0.051	0.332	0.272	0.53	0.00	1.26	1.359
q_{des}	g/100 g _z	0.0	0.059	0.0	1.69	0.142	1.93	0.0
q_{ret}	g/100 g _z	0.0	0.000	0.0	0.09	0.000	0.067	0.0
Lavado	%	100	84.9	100	23.0	0	38.7	100
Desorbido	%	0	15.1	0	73.0	100	59.3	0
Retenido	%	0	0.00	0	4.0	0	2.0	0
Alimentado	%	100	100	100	100	100	100	100
R	%	-	-	-	95	100	97	100
<i>Lavado</i>								
μ_{lav}	min	11.8	11.6	11.2	13.9	-	12.4	10.4
σ_{lav}	min ²	20.2	13.1	13.7	10.3	-	14.2	6.2
S_{lav}	min	4.5	3.6	3.7	3.2	-	3.8	2.5
V_{lav}	g/100 g _z min ⁻¹	0.018	0.092	0.084	0.17	-	0.33	0.50
<i>Desorción</i>								
μ_{des}	min	-	-	-	24.7	27.8	25.3	-
σ_{des}	min ²	-	-	-	3.9	6.0	6.6	-
S_{des}	min	-	-	-	2.0	2.4	2.6	-
V_{des}	g/100 g _z min ⁻¹	-	-	-	0.85	0.053	0.75	-

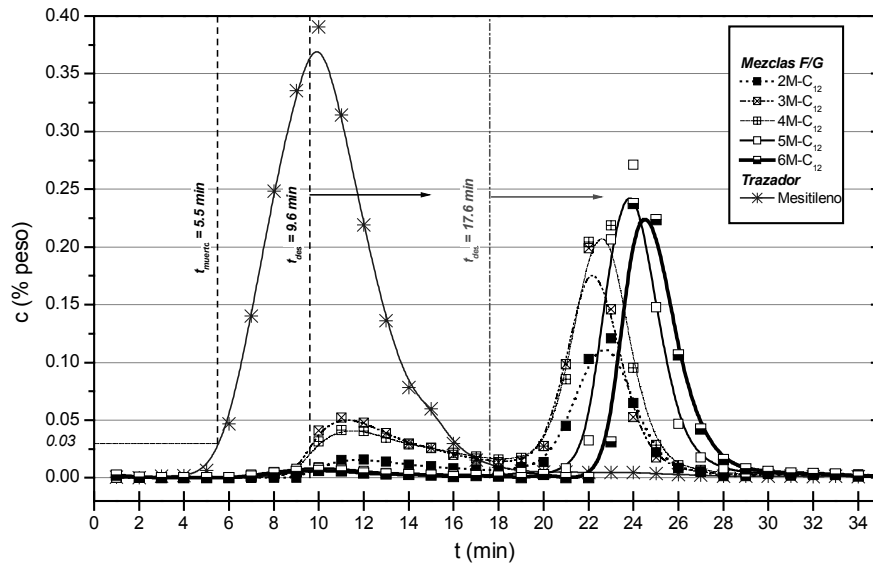


Figura 6-89.- Adsorción hasta t_R /lavado/desorción. MM-C₁₂. Tamiz: Z11-3. Mezclas F (adsorción, $c_{MM-C_{12}}=0.850$ %p) y G (desorción), $Q_v=6.0$ cm³ min⁻¹, $t_{c,MM-C_{12}}=200$ min, $T_{lecho}=155$ °C.

Tabla 6-14.- Experimento LF-38. Parámetros característicos. Monometilparafinas y trazador.

Parámetro	Udad.	2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂	Trazador
C ₀	% peso	0.109	0.187	0.213	0.176	0.164	0.850
m _{alimentado}	g	0.021	0.036	0.041	0.034	0.031	0.163
m _{des}	g	0.014	0.020	0.025	0.028	0.025	0.000
m _{lav}	g	0.005	0.014	0.013	0.003	0.002	0.163
Q ₀	g/100 g _z	0.296	0.508	0.579	0.478	0.446	2.310
Q _{lav}	g/100 g _z	0.074	0.200	0.188	0.044	0.035	2.310
Q _{des}	g/100 g _z	0.205	0.291	0.356	0.403	0.360	0.0
Q _{ret}	g/100 g _z	0.02	0.017	0.035	0.032	0.051	0.0
Lavado	%	25.1	39.4	32.4	9.16	7.81	100
Desorbido	%	69.1	57.2	61.5	84.2	80.7	0
Retenido	%	5.8	3.4	6.0	6.6	11.5	0
Alimentado	%	100	100	100	100	100	100
R	%	92	94	91	93	88	-
<i>Lavado</i>							
μ _{lav}	min	13.8	13.7	14.0	11.7	11.8	10.4
σ _{lav}	min ²	14.7	10.7	11.3	18.8	20.8	6.2
S _{lav}	min	3.8	3.3	3.4	4.3	4.6	2.5
V _{lav}	g/100 g _z min ⁻¹	0.019	0.061	0.056	0.010	0.008	0.504
<i>Desorción</i>							
μ _{des}	min	24.2	24.2	24.4	24.5	25.6	-
σ _{des}	min ²	3.7	5.0	4.9	1.5	1.5	-
S _{des}	min	1.9	2.2	2.2	1.2	1.2	-
V _{des}	g/100 g _z min ⁻¹	0.106	0.130	0.160	0.333	0.297	-

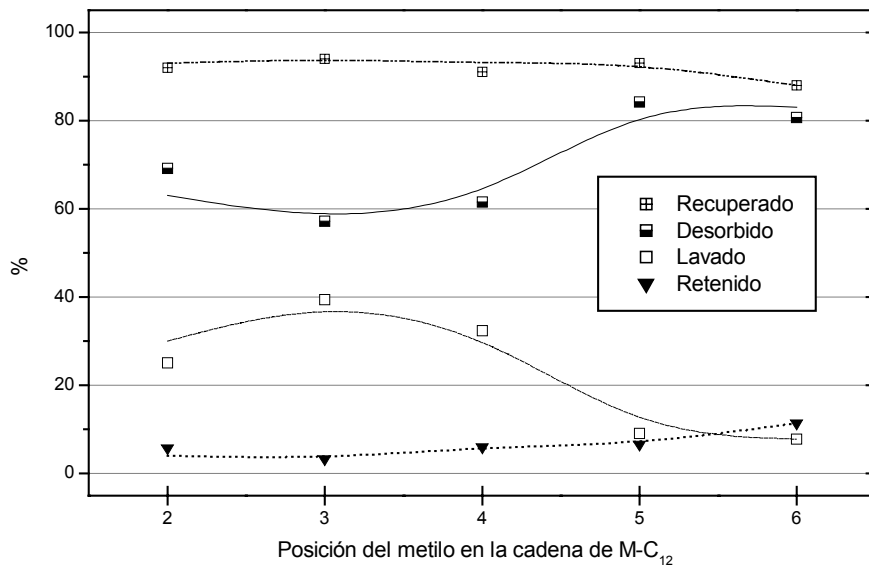


Figura 6-90.- Adsorción hasta t_R /Lavado/Desorción. Resumen (alimentado = 100 %). Efecto de la posición del grupo metilo en la cadena de M-C₁₂. Tamiz: Z11-3. Mezclas F (adsorción, $c_{MM-C12}=0.850$ %p) y G (desorción), $Q_v = 6.0$ cm³ min⁻¹, $t_{c,MM-C12} = 200$ min, $T_{lecho} = 155$ °C.

De ellas se deduce:

a) Etapa de lavado

- Atendiendo al valor del primer momento de la curva de lavado y su forma respecto de la del trazador, se adsorben de forma significativa las cinco monometilparafinas presentes y el tridecano y, posiblemente, una pequeña proporción de dimetilundecanos. No obstante, la comprobación de que estos últimos se adsorben realmente debería hacerse en experimentos con mayor sensibilidad en los análisis cromatográficos, ya que su concentración durante la etapa de desorción fue tan pequeña que cae dentro del umbral de detección del método (del orden de 0.001 % peso para parafinas lineales).
- De acuerdo con el ensayo de adsorción hasta saturación, la adsorción de trimetilparafinas y etilparafinas es despreciable, cerrando el balance de materia prácticamente al 100% entre la cantidad que sale durante la etapa de lavado y la cantidad alimentada durante la etapa de adsorción. Debido a su mínima adsorción, el grupo de dimetilundecanos presenta también el mismo comportamiento. Así pues, estos grupos de parafinas muestran la misma tendencia que el trazador: curvas simétricas con el mismo tiempo medio de elución ($\mu \approx 11$ min).

- En consonancia con los resultados presentados anteriormente para este tipo de ensayo en el Apartado 6.3.1 b):
 - Las monometilparafinas sufren una desorción por purga durante la etapa de lavado (Figura 6-88). Es decir, el disolvente extrajo parcialmente las monometilparafinas adsorbidas por diferencia de concentración entre la fase adsorbida (interior del tamiz) y la fase fluida (isooctano puro). El hecho de que se trata de una desorción lo demuestra el que la campana de salida es altamente asimétrica, (presentando colas largas típicas de desorción), y que su tiempo medio de salida ($\mu \approx 14$ min) es claramente superior al del trazador ($\mu \approx 11$ min).
 - Los porcentajes de lavado siguen el orden:

$$2, 3, 4 \text{ M-C}_{12} (\approx 31\%) > 5, 6 \text{ M-C}_{12} (\approx 9\%) > \text{n-C}_{13} (\text{no hubo lavado})$$

como era de esperar, puesto que las parafinas más afines por el adsorbente (la lineal y las centrales) son también las menos favorables a abandonar el material una vez adsorbidas cuando el mecanismo de desorción es débil (purga).

b) Etapa de desorción

En consonancia con lo comentado para la etapa de lavado, las velocidades de desorción (v_{des} , tablas 6-13 y 6-14) siguen el orden:

$$5, 6 \text{ M-C}_{12} (\approx 0.32) > 2, 3, 4 \text{ M-C}_{12} (\approx 0.13) > \text{n-C}_{13} (\approx 0.053)$$

lo que parece indicar que la desorción por desplazamiento con n-C_5 favorece la salida de las parafinas centrales, más afines por la H-ZSM-5, incluso aunque éstas posean menor difusividad.

6.4 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN MULTICOMPONENTE SOBRE TAMICES MFI.

6.4.1 DISCUSIÓN DE ALTERNATIVAS

Los datos de equilibrio corresponden a los parámetros a saturación (capacidad y concentración de cada parafina) obtenidos en los experimentos LF-26 a LF-37 ($T_{lecho} = 155 \text{ }^\circ\text{C} = 428 \text{ K}$) y se presentan en la Tabla 6-15. Debido a que la adsorción de DM-C_{11} resulta despreciable en todos los casos, no se considera esta grupo en el análisis del equilibrio.

Tabla 6-15.- Datos experimentales de la isoterma de equilibrio (T= 428 K)

Adsorbato	Concentración en la fase fluida			Conc. en la fase adsorbida ⁽¹⁾	
	c	C	$C_i/C_{6M-C_{12}}$	q_{ads}	$\theta^{(2)}$
	%peso	g dm ⁻³	-	g/100 g _z	moléculas/c.u.
n-C ₁₃	0,0131	0,0907	0,318	0,763	0,239
	0,0523	0,362		0,88	0,275
	0,173	1,20		0,83	0,261
	0,283	1,96		1,01	0,318
	0,432	2,99		0,89	0,280
2 M-C ₁₂	0,0273	0,189	0,663	0,023	0,007
	0,109	0,754		0,311	0,097
	0,361	2,50		0,063	0,020
	0,591	4,09		0,054	0,017
	0,900	6,23		0,121	0,038
3 M-C ₁₂	0,0468	0,324	1,14	0,001	0,000
	0,187	1,29		0,354	0,111
	0,618	4,28		0,058	0,018
	1,01	7,00		0,001	0,000
	1,54	10,7		0,159	0,050
4 M-C ₁₂	0,0533	0,369	1,29	0,129	0,040
	0,213	1,47		0,684	0,214
	0,703	4,87		0,483	0,151
	1,15	7,97		0,601	0,188
	1,76	12,2		0,331	0,104
5 M-C ₁₂	0,0440	0,304	1,07	1,64	0,515
	0,176	1,22		2,01	0,630
	0,583	4,04		2,08	0,651
	0,954	6,61		1,91	0,600
	1,45	10,1		1,90	0,596
6 M-C ₁₂	0,0410	0,284	1	3,28	1,03
	0,164	1,14		3,96	1,24
	0,544	3,77		4,42	1,39
	0,890	6,16		5,25	1,65
	1,35	9,38		5,60	1,76

⁽¹⁾ expresada en base a la masa de zeolita pura

⁽²⁾ tomada una c.u. de 96 átomos de Si y 192 de O (Calero, 2002; Siperstein y Myers, 2001)

De estos resultados se deduce que:

- i. Las capacidades de adsorción son bajas, aunque dentro del orden de magnitud de lo observado para parafinas lineales y ramificadas por otros autores (De Meyer y col., 2003; Schenk, 2003; Schenk y col., 2001; Vlught y col., 1999).

- ii. La fase líquida está muy diluida en los adsorbatos (máximo: 12.2 g dm^{-3} en el caso del 4 M-C₁₂), muy lejos de la concentración máxima, correspondiente a la adsorción de la parafina pura, en torno a 750 g dm^{-3} .
- iii. La capacidad total de adsorción es debida casi exclusivamente a la adsorción de n-C₁₃, 5 M-C₁₂ y 6 M-C₁₂, con una afinidad claramente creciente en ese orden. El material muestra una alta afinidad por estos tres adsorbatos, que presentan una isoterma muy favorable (perfil prácticamente de tipo H, en la clasificación de Giles y col., 1960);
- iv. El n-C₁₃ presenta una afinidad intermedia entre sus isómeros monometilramificados centrales (5 y 6 M-C₁₂) y extremos (2, 3 y 4 M-C₁₂), confirmando predicciones realizadas mediante CBMC (Schenk y col., 2001).

A continuación se presentan los resultados del ajuste de los datos experimentales a las siguientes isothermas multicomponente, todas ellas modificaciones de la isoterma Langmuir competitiva:

- Isoterma Langmuir Dual (Vlugt y col., 1999). Aunque la isoterma es predictiva, en los casos en que no se ha logrado un ajuste satisfactorio se ha introducido la presencia de al menos un factor empírico f para combinar los dos posibles enfoques de este modelo (Tabla 6-16)
- Isoterma Langmuir-Freundlich (Yon y Turnock, 1971). Esta isoterma adopta la formulación de factores empíricos de corrección de Schay y col. (1956) aplicados a la isoterma Langmuir-Freundlich predictiva.
- Isoterma Redlich-Peterson Extendida (Mathews, 1975). Esta isoterma adopta la formulación de factores empíricos de corrección de Schay y col. (1956) aplicados a la isoterma Redlich-Peterson predictiva.

Además de las hipótesis de partida de cada isoterma, se asumieron las siguientes hipótesis particulares:

- La adsorción de dimetilparafinas es despreciable y por tanto se descartan para el ajuste.
- La adsorción de 6 M-C₁₂ no se ve afectada significativamente por la adsorción del resto de los componentes de la mezcla. Por el contrario, la capacidad de adsorción de los otros cinco adsorbatos (2, 3 4 y 5 M-C₁₂ y n-C₁₃) depende tanto de su propia concentración en la fase fluida como la del 6 M-C₁₂ que les desplaza. Esto permite concebir el sistema como un sistema pseudo-binario en el cual se definen las isothermas para cada componente en función de sí mismo y del 6 M-C₁₂.
- El adsorbente es rígido e inerte a la temperatura de equilibrio. Asimismo, se considerará que el aglomerante no afecta significativamente a la capacidad ni a la selectividad de

adsorción del adsorbente puro y que el adsorbente está compuesto exclusivamente por Si y O, para permitir la comparación con otros trabajos de investigación.

- El disolvente (2,2,4-trimetilpentano) no se adsorbe.
- Cuando sea necesario, como primera aproximación, la capacidad máxima de cada adsorbato puro j , $\theta_{\max,j}$, se asumirá constante.

El ajuste se realizó mediante la minimización de la suma de errores cuadráticos medios (Schay y col., 1971), utilizando la técnica de minimización multidimensional no lineal sin restricciones (Nelder-Mead). Los ajustes realizados se presentan a continuación.

6.4.1 ISOTERMA LANGMUIR DUAL (DSL)

Este modelo asume las siguientes hipótesis de partida (Alkhamis y Wurster, 2002; Vlugt y col., 1999; Ruthven, 1984):

- *Heterogeneidad*: El adsorbente está compuesto por dos tipos de centros independientes, accesibles a la adsorción: interior de canales e intersecciones.
- *Igualdad de $\theta_{\max,j}$* : se supondrá un valor constante e igual al que se puede estimar mediante el ajuste de la isoterma para el 6 M-C₁₂.

Las constantes de Langmuir quedan como parámetros a ajustar, dos por cada componente j (k_{Aj} y k_{Bj}). El modelo para mezclas binarias, con las tres opciones de ajuste propuestas, se expone en la Tabla 6-16, y los resultados del ajuste a los datos experimentales presentan en la Tabla 6-17. Las opciones de ajuste propuestas se aplicaron según lo que se expone a continuación:

Opción a)

Confirmando lo expuesto por Vlugt y col. (1999), esta opción sería aplicable solamente al 6 M-C₁₂ que no es desplazado por ningún otro adsorbato. Este hecho tiene su explicación en que el adsorbato desplazado es excluido de al menos uno de los tipos de centro que ocupaba. Por tanto, esta opción se descarta para representar la mezcla, pero sí sirve para estimar $\theta_{\max,1}$ (Tabla 6-17), parámetro del modelo que como se ha dicho se asumirá constante e igual para los otros componentes de la mezcla.

Opción b)

Tal como se ha mostrado anteriormente, el 6 M-C₁₂ es capaz de desplazar a todos los demás adsorbatos, incluido su isómero lineal n-C₁₃. Por tanto, la opción b) es aplicable a todas las parejas de adsorbatos. Los resultados del ajuste se presentan en la Figura 6-91 y en la Tabla 6-17. De la observación de ambas se puede afirmar que:

- El modelo representa bien las isotermas del 6 M-C₁₂ y las de aquellos adsorbatos que no son apenas desplazados (5 M-C₁₂ y n-C₁₃). Sus constantes de Henry estimadas son del mismo orden de magnitud, análogamente a lo señalado por Vlught y col. (1999), lo que indica que las diferencias de selectividad a favor del 6 M-C₁₂ deberían obedecer a motivos de carácter entrópico.
- El error del ajuste es muy elevado para los adsorbatos que sufren desplazamiento (2, 3 y 4 M-C₁₂). No obstante, es necesario señalar que en estos casos el error experimental resulta próximo a la capacidad adsorbida, y por tanto un mal ajuste no significa una deficiencia del modelo. Se han mostrado los ajustes para estas parafinas con el fin de señalar que:
 - I. El modelo es capaz de predecir el desplazamiento de estos adsorbatos en el equilibrio (conforme a lo expuesto por Vlught y col., 1999): presenta una capacidad de adsorción máxima para una concentración finita (C_{\max} en la Tabla 6-17) y una capacidad a concentración infinita ($\theta[C_j=\infty]$ en la Tabla 6-17) prácticamente nula para los adsorbatos 2, 3 y 4 M-C₁₂. En concreto, puede apreciarse cómo la isoterma experimental del 4 M-C₁₂ en la mezcla presenta un máximo de capacidad = 0.21 moléculas/c.u. en $C_{4\text{M-C}_{12}} = 1.5 \text{ g/dm}^3$ para luego descender paulatinamente hasta un valor $\theta_{4\text{M-C}_{12}} = 0.10$ moléculas/c.u. para su concentración máxima ensayada, $C_{4\text{M-C}_{12}} = 12.2 \text{ g/dm}^3$ (valores en la Tabla 6-15). La isoterma ajustada también presenta un máximo (en $C_{4\text{M-C}_{12}} = 2.0 \text{ g/dm}^3$), lo cual concuerda bien con el dato experimental, aunque a simple vista este máximo no se distinga con claridad (a partir de este valor de concentración la isoterma para el 4 M-C₁₂ desciende muy lentamente por lo que en el intervalo estudiado parece horizontal).
 - II. El valor de la constante de Henry predicho concuerda asimismo con el orden de afinidad observado experimentalmente a lo largo de todo el intervalo:

$$6 \text{ M-C}_{12} > n\text{-C}_{13} > 5 \text{ M-C}_{12} > 4 \text{ M-C}_{12} > 3 \text{ M-C}_{12} \approx 2 \text{ M-C}_{12}.$$

Opción c)

Dado que ni la opción a) ni la b) proporcionan una representación cuantitativamente satisfactoria de los adsorbatos que sufren desplazamiento, dentro del intervalo estudiado, se descarta una combinación lineal de ambas para lograrlo.

Tabla 6-16.- Descripción de la Isoterma Langmuir Dual

<p>Opción a): Regla de mezcla aplicada a centros A y B por separado. Aplicable cuando se adsorben significativamente dos adsorbatos en ambos tipos de centro:</p> $\theta_1 = \frac{\theta_{A1} k_{A1} p_1}{1 + k_{A1} p_1 + k_{A2} p_2} + \frac{\theta_{B1} k_{B1} p_1}{1 + k_{B1} p_1 + k_{B2} p_2}$ $\theta_2 = \frac{\theta_{A2} k_{A2} p_2}{1 + k_{A1} p_1 + k_{A2} p_2} + \frac{\theta_{B2} k_{B2} p_2}{1 + k_{B1} p_1 + k_{B2} p_2}$	<p>Aplicada satisfactoriamente (Vlugt y col., 1999) a:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Opción b) Mezclas de n-C₇/2 M-C₇ y n-C₄/i-C₄ sobre Silicalita - Opción c) Mezclas de n-C₄/i-C₄ sobre Silicalita <p>Significado de los parámetros:</p> <p>θ_1, θ_2: Capacidad de adsorción total (moléculas/c.u.)</p> <p>θ_{A1}, θ_{A2}: Capacidad de adsorción máxima en centros tipo A para los adsorbatos 1 y 2 (moléculas/c.u.)</p> <p>θ_{B1}, θ_{B2}: Capacidad de adsorción máxima en centros tipo B para los adsorbatos 1 y 2 (moléculas/c.u.)</p> <p>k_{ij}: Constante de Langmuir del centro tipo i para el adsorbato j (Pa⁻¹)</p> <p>p_1, p_2: Presión parcial del adsorbato 1 2 en el fluido (Pa)</p> <p>f_1, f_2: Factores de ajuste empíricos, entre 0 y 1</p> <p>Restricciones:</p> <p>$\theta_1 \leq \theta_{\max,1} = \theta_{A1} + \theta_{B1}$ (isoterma de adsorción del adsorbato 1 puro)</p> <p>$\theta_2 \leq \theta_{\max,2} = \theta_{A2} + \theta_{B2}$ (isoterma de adsorción del adsorbato 2 puro)</p> <p>$\theta_{A1} k_{A1} + \theta_{B1} k_{B1} = H_{1,1}$, constante de Henry del adsorbato 1 puro</p> <p>$\theta_{A2} k_{A2} + \theta_{B2} k_{B2} = H_{2,2}$, constante de Henry del adsorbato 2 puro</p>
<p>Opción b): Regla de mezcla aplicada a los centros (A+B). Aplicable cuando uno de los dos tipos de centro no está accesible para alguno de los dos adsorbatos:</p> $\theta_1 = \frac{(\theta_{A1} k_{A1} + \theta_{B1} k_{B1}) p_1 + (\theta_{A1} + \theta_{B1}) k_{A1} k_{B1} p_1^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) p_1 + k_{A1} k_{B1} p_1^2 + (k_{A2} + k_{B2}) p_2 + k_{A2} k_{B2} p_2^2}$ $\theta_2 = \frac{(\theta_{A2} k_{A2} + \theta_{B2} k_{B2}) p_2 + (\theta_{A2} + \theta_{B2}) k_{A1} k_{B1} p_2^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) p_1 + k_{A1} k_{B1} p_1^2 + (k_{A2} + k_{B2}) p_2 + k_{A2} k_{B2} p_2^2}$	
<p>Opción c): Combinación lineal de las dos anteriores. Aplicable para situaciones intermedias entre la Opción a) y la Opción b):</p> $\theta_1 = f_1 \theta_{1, \text{Opción a)}} + (1 - f_1) \theta_{1, \text{Opción b)}}}$ $\theta_2 = f_2 \theta_{2, \text{Opción a)}} + (1 - f_2) \theta_{2, \text{Opción b)}}}$	

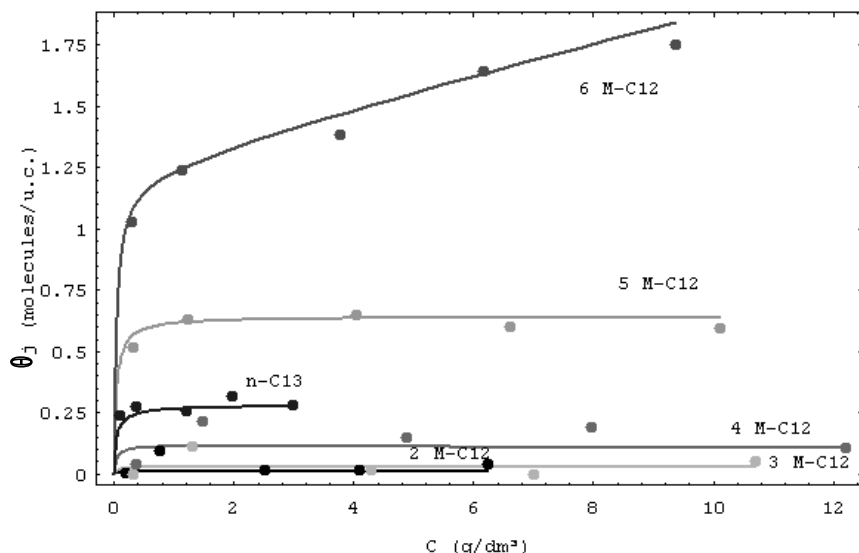


Figura 6-91.- Isoterma tipo Langmuir Dual, Opción b). Mezcla F, T = 428 K.

Tabla 6-17.- Resultados del ajuste del modelo Langmuir Dual, Opción b)

Isoterma multicomponente (mezcla pseudo-binaria, fase líquida)				ecm (%) ^a			
$\theta_{6M-C_{12}} = \frac{(\theta_{A1}k_{A1} + \theta_{B1}k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + (\theta_{A1} + \theta_{B1}) k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2}$				3.9			
$\theta_{5M-C_{12}} = \frac{(\theta_{A2}k_{A2} + \theta_{B2}k_{B2}) C_{5M-C_{12}} + (\theta_{A2} + \theta_{B2}) k_{A2}k_{B2} C_{5M-C_{12}}^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2 + (k_{A2} + k_{B2}) C_{5M-C_{12}} + k_{A2}k_{B2} C_{5M-C_{12}}^2}$				6.1			
$\theta_{n-C_{13}} = \frac{(\theta_{A3}k_{A3} + \theta_{B3}k_{B3}) C_{n-C_{13}} + (\theta_{A3} + \theta_{B3}) k_{A3}k_{B3} C_{n-C_{13}}^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2 + (k_{A3} + k_{B3}) C_{n-C_{13}} + k_{A3}k_{B3} C_{n-C_{13}}^2}$				6.2			
$\theta_{4M-C_{12}} = \frac{(\theta_{A4}k_{A4} + \theta_{B4}k_{B4}) C_{4M-C_{12}} + (\theta_{A4} + \theta_{B4}) k_{A3}k_{B3} C_{4M-C_{12}}^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2 + (k_{A4} + k_{B4}) C_{4M-C_{12}} + k_{A4}k_{B4} C_{4M-C_{12}}^2}$				74			
$\theta_{3M-C_{12}} = \frac{(\theta_{A5}k_{A5} + \theta_{B5}k_{B5}) C_{3M-C_{12}} + (\theta_{A5} + \theta_{B5}) k_{A5}k_{B5} C_{3M-C_{12}}^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2 + (k_{A5} + k_{B5}) C_{3M-C_{12}} + k_{A5}k_{B5} C_{3M-C_{12}}^2}$				62			
$\theta_{2M-C_{12}} = \frac{(\theta_{A6}k_{A6} + \theta_{B6}k_{B6}) C_{2M-C_{12}} + (\theta_{A6} + \theta_{B6}) k_{A6}k_{B6} C_{2M-C_{12}}^2}{1 + (k_{A1} + k_{B1}) C_{6M-C_{12}} + k_{A1}k_{B1} C_{6M-C_{12}}^2 + (k_{A6} + k_{B6}) C_{2M-C_{12}} + k_{A6}k_{B6} C_{2M-C_{12}}^2}$				70			
Parafina	Parámetros óptimos				Variables predichas		
	θ_{ij} (moléculas/c.u.)		k_{ij} (dm ³ g ⁻¹)		H_j (dm ³ g ⁻¹)	$C_j [0_{max}]$ (g dm ⁻³)	$\theta [C_j = \infty]$ (moléculas/c.u.)
6 M-C ₁₂	$\theta_{A1} = 1.21$	$\theta_{B1} = 6.90$	$k_{A1} = 22.7$	$k_{B1} = 0.011$	27.6	∞	8.11
5 M-C ₁₂	$\theta_{A2} = 1.21$	$\theta_{B2} = 6.90$	$k_{A2} = 8.3 \cdot 10^{-3}$	$k_{B2} = 2.17$	15.0	∞	0.62
n-C ₁₃	$\theta_{A3} = 1.21$	$\theta_{B3} = 6.90$	$k_{A3} = 4.7 \cdot 10^{-2}$	$k_{B3} = 2.95$	20.4	∞	0.43
4 M-C ₁₂	$\theta_{A4} = 1.21$	$\theta_{B4} = 6.90$	$k_{A4} = 9.4 \cdot 10^{-6}$	$k_{B4} = 0.310$	2.15	2.0	0.003
3 M-C ₁₂	$\theta_{A5} = 1.21$	$\theta_{B5} = 6.90$	$k_{A5} = 0.50$	$k_{B5} = 5.0 \cdot 10^{-4}$	0.58	2.5	0.011
2 M-C ₁₂	$\theta_{A6} = 1.21$	$\theta_{B6} = 6.90$	$k_{A6} = 0.33$	$k_{B6} = 3.3 \cdot 10^{-4}$	0.41	2.2	0.001

^a Error cuadrático medio (Cornel et al., 1986). Calculado para valores $\theta_{exp} > 10^3$ moléculas/c.u.

6.4.2 ISOTERMA LANGMUIR-FREUNDLICH EXTENDIDA

Diversos autores (Denayer y col., 1999; Al-Duri, 1995; Ruthven, 1984) han propuesto la isoterma de Langmuir-Freundlich Extendida propuesta por Yon y Turnock (1971) para representar fisisorción multicomponente. El modelo modifica la isoterma Langmuir Competitiva elevando la concentración en la fase fluida a un exponente "B" para cada adsorbato. Dicho parámetro engloba los efectos debidos a la heterogeneidad de la superficie en cuanto a topología y en cuanto a posibles cambios de la entalpía y entropía de adsorción al ir aumentando la concentración de adsorbato. El modelo para mezclas binarias se expone en la Tabla 6-18. Los resultados del ajuste se presentan en la Figura 6-92 y en la Tabla 6-5.

Tabla 6-18. Descripción de la Isoterma Langmuir-Freundlich Extendida (Yon y Turnock, 1971)

<p>Expresión analítica:</p> $\theta_j = \frac{K_j p_j^{B_j}}{1 + \sum_{j=1}^N L_j p_j^{B_j}}$	<p>Aplicado satisfactoriamente a la adsorción de:</p> <ul style="list-style-type: none"> - n-parafinas sobre zeolitas H-Y y US-Y (Denayer y col., 2000) - N₂ y CH₄ sobre zeolita 5A (Yon y Turnock, 1971) <p>Significado de los parámetros:</p> <p>θ_j: Capacidad de adsorción del adsorbato j (moléculas/c.u.)</p> <p>L_j, K_j, B_j: Constantes empíricas (positivas) para cada adsorbato</p> <p>p_j: Presión parcial del adsorbato en el fluido (Pa)</p> <p>Restricciones:</p> <p>$\theta_{\max,j} = K_j / L_j$, capacidad máxima del adsorbato j en la mezcla</p>
---	---

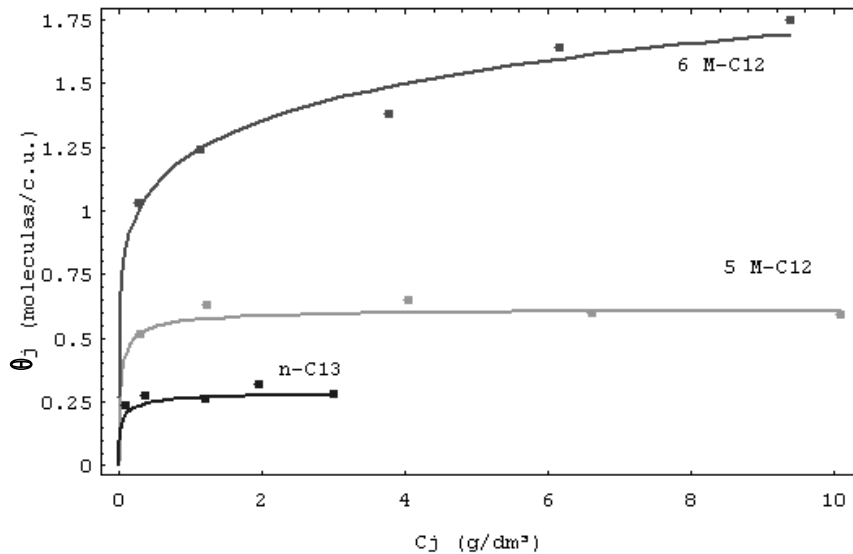


Figura 6-92.- Isoterma Langmuir-Freundlich Extendida. Mezcla F, T=428 K.

Tabla 6-19.- Resultados del ajuste de la isoterma Langmuir-Freundlich Extendida

Isoterma multicomponente (mezcla pseudo-binaria, fase líquida)		ecm (%) ^a				
$\theta_{6M-C_{12}} = \frac{K_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1}}{1 + L_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1}}$		4.0				
$\theta_{5M-C_{12}} = \frac{K_2 C_{5M-C_{12}}^{B_2}}{1 + L_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + L_2 C_{5M-C_{12}}^{B_2}}$		5.4				
$\theta_{n-C_{13}} = \frac{K_3 C_{n-C_{13}}^{B_3}}{1 + L_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + L_3 C_{n-C_{13}}^{B_3}}$		6.2				
Parafina	Parámetros óptimos			Variables predichas		
	K _j	L _j	B _i	H _j ^b (dm ³ g ⁻¹)	C _j [θ _{max}] (g dm ⁻³)	θ [C _j =∞] (moléculas/c.u.)
6 M-C ₁₂	K ₁ = 1.4	L ₁ = 0.176	B ₁ = 0.177	21400	∞	8.17
5 M-C ₁₂	K ₂ = 8.0	L ₂ = 12.6	B ₂ = 0.703	352	∞	0.62
n-C ₁₃	K ₃ = 7.9	L ₃ = 27.0	B ₃ = 0.694	166	∞	0.29

^a error cuadrático medio (Cornel et al., 1986).

^b Valor obtenido para C_i = 10⁻⁶ g dm⁻³

El modelo no permite predecir desplazamientos en el equilibrio (la isoterma predicha es siempre estrictamente creciente), por lo cual sólo es aplicable a: 6 M-C₁₂, 5 M-C₁₂ y n-C₁₃ cuyas isothermas se obtuvieron con un error de ajuste pequeño. Asimismo, predice valores de H muy elevados, lo cual es consistente con la hipótesis de isoterma tipo H (Giles y col., 1960) que parecen presentar estos adsorbatos.

El modelo adolece la siguiente inconsistencia matemática que complica su aplicabilidad: la derivada dθ_j/dC_j en C_j = 0 (que corresponde al valor de la constante de Henry) está indeterminada.

6.4.3 ISOTERMA REDLICH-PETERSON EXTENDIDA

Aunque esta isoterma ha dado buenos resultados para adsorbatos con similar afinidad por el adsorbente, es sin duda la ecuación con un mayor grado de empirismo, y podría considerarse solamente utilizable para interpolación dentro del intervalo estudiado: por ejemplo, predice capacidad adsorbida infinita a concentración infinita (Yon y Turnock, 1971). La descripción de esta isoterma se presenta en la Tabla 6-20.

Tabla 6-20.- Descripción de la Isoterma "Redlich Peterson Extendida" (Mathews, 1975)

Expresión analítica: $\theta_j = \frac{K_j C_j}{1 + \sum_{j=1}^N b_j C_j^{B_j}}$	Aplicado satisfactoriamente a: - Mezclas fenólicas sobre carbón activo (Mathews, 1975) - Mezclas fenol, indol y PNP sobre carbón activado (Seidel y col., 1986) - Mezclas de colorantes sobre carbón activado (McKay y Al-Duri, 1989)
	Significado de los parámetros: θ _j : Capacidad de adsorción del adsorbato j (moléculas/c.u.) C _j : Concentración del adsorbato en el fluido (g/dm ³) K _j , b _j , B _j : Constantes empíricas para cada adsorbato (positivas)

Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 6-93 y en la Tabla 6-21. De la observación de las mismas se puede afirmar que el modelo representa bien aquellas isotermas del 6 M-C₁₂ y de los adsorbatos que no son prácticamente desplazados (5 M-C₁₂ y n-C₁₃) en el intervalo estudiado, con pequeños errores cuadráticos. Por el contrario, no se obtiene una representación cuantitativamente satisfactoria de los adsorbatos que sufren desplazamiento, aunque cualitativamente predice el desplazamiento de todos los adsorbatos por el 6M-C₁₂ que fue el único adsorbato no desplazado en ningún experimento del presente trabajo.

El modelo adolece de la siguiente inconsistencia matemática: para $B_j > 1$ la derivada $d\theta_j/dC_j$ en $C_j = 0$ (constante de Henry) resulta matemáticamente indeterminada. Respecto a la ausencia de límite para la capacidad adsorbida del 6 M-C₁₂, Yon y Turnock (1971) han argumentado que la capacidad de adsorción sobre una zeolita necesariamente tiene un máximo a concentración infinita. Esto invalidaría la isoterma tipo Redlich-Peterson para describir el equilibrio de fisisorción en el caso estudiado; sin embargo, en fase líquida esta dificultad no es tal debido a que existe un límite operativo: la concentración máxima alcanzable es siempre finita, coincidente con la densidad del adsorbato puro a cada temperatura (Schenk y col., 2001). Una isoterma Redlich-Peterson Extendida sigue siendo válida, pues, para representar la isoterma del 6 M-C₁₂ en el intervalo considerado.

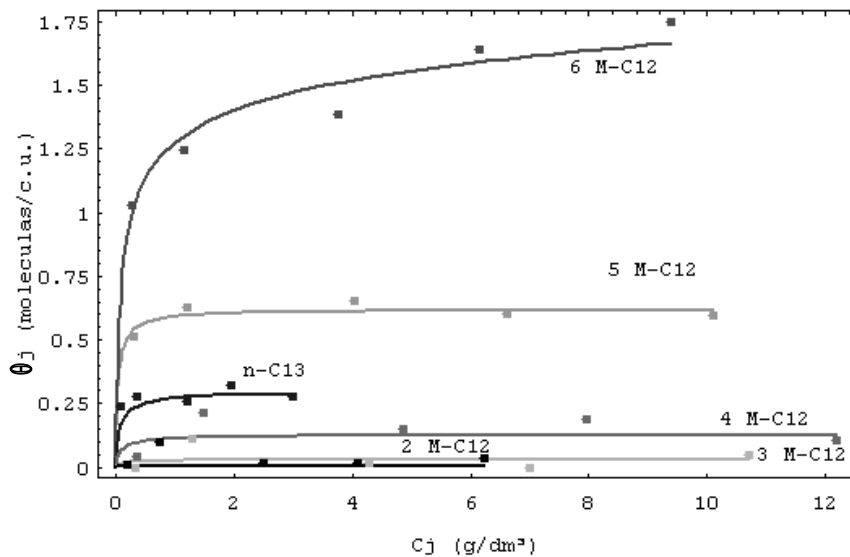


Figura 6-93.- Isoterma tipo Redlich-Peterson Extendida. Mezcla F, T = 428 K.

Tabla 6-21.- Resultados del ajuste de la isoterma Redlich-Peterson Extendida

Isoterma multicomponente (mezcla pseudo-binaria, fase líquida)				ecm (%) ^a		
$\theta_{6M-C_{12}} = \frac{K_1 C_{6M-C_{12}}}{1 + b_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1}}$				5.4		
$\theta_{5M-C_{12}} = \frac{K_2 C_{5M-C_{12}}}{1 + b_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + b_2 C_{5M-C_{12}}^{B_2}}$				4.6		
$\theta_{n-C_{13}} = \frac{K_3 C_{n-C_{13}}}{1 + b_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + b_3 C_{n-C_{13}}^{B_3}}$				6.7		
$\theta_{4M-C_{12}} = \frac{K_4 C_{4M-C_2}}{1 + b_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + b_4 C_{4M-C_2}^{B_4}}$				64		
$\theta_{3M-C_{12}} = \frac{K_5 C_{3M-C_2}}{1 + b_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + b_5 C_{3M-C_2}^{B_5}}$				63		
$\theta_{2M-C_{12}} = \frac{K_6 C_{2M-C_2}}{1 + b_1 C_{6M-C_{12}}^{B_1} + b_6 C_{2M-C_2}^{B_6}}$				74		
Parafina	Parámetros óptimos			Variables predichas		
	K _j	b _j	B _j	H _j ^b (dm ³ g ⁻¹)	C _j [0 _{max}] (g/dm ³)	θ [C _j =∞] (moléculas/c.u.)
6 M-C ₁₂	K ₁ = 21.6	b ₁ = 15.9	B ₁ = 0.91	21.6	∞	∞
5 M-C ₁₂	K ₂ = 16.7	b ₂ = 12.3	B ₂ = 1.09	17.9	6.6	0
n-C ₁₃	K ₃ = 16.7	b ₃ = 12.3	B ₃ = 1.36	5.3	4.2	0
4 M-C ₁₂	K ₄ = 1.63	b ₄ = 1.20	B ₄ = 1.36	2.1	8.9	0
3 M-C ₁₂	K ₅ = 0.39	b ₅ = 0.29	B ₅ = 1.95	0.44	4.6	0
2 M-C ₁₂	K ₆ = 0.12	b ₆ = 0.09	B ₆ = 1.95	0.08	4.6	0

^a error cuadrático medio (Cornel et al., 1986) Calculado para valores de capacidad $\theta > 10^{-3}$ moléculas /c.u.

^b Valor obtenido para C_j = 10⁶ g dm⁻³

Resumiendo, los tres ajustes efectuados permiten obtener las siguientes conclusiones:

- A nivel *cuantitativo*, los tres modelos representan bien los adsorbatos con capacidad adsorbida significativa: 6 M-C₁₂, 5 M-C₁₂ y n-C₁₃ (error cuadrático medio entre el 4 y el 7 %). Sin embargo, representan cuantitativamente mal los adsorbatos con menor capacidad de adsorción: 4 M-C₁₂, 3 M-C₁₂ y 2 M-C₁₂, aunque en estos casos se trabajó con datos experimentales bastante poco precisos, lo cual reduce el significado que pudiera tener el error de ajuste. La causa de su baja adsorción es que son desplazados por los otros adsorbatos, hecho que fue observado sistemáticamente en todos los experimentos; por tanto, al margen de la imprecisión de los datos de capacidad adsorbida, es muy importante que el modelo sea capaz de representar este desplazamiento para ser aceptado.

- A nivel *cualitativo*, cabe destacar las siguientes predicciones de los modelos:
 1. Desplazamiento entre adsorbatos: Tanto la isoterma tipo Langmuir Dual como la Redlich-Peterson Extendida permiten predecir un máximo en la isoterma para el adsorbato que es desplazado. Esto coincide cualitativamente con lo encontrado para isotermas de mezclas binarias de hidrocarburos sobre Silicalita, que mantienen la misma forma incluso para variaciones significativas de la temperatura (Schenk y col., 2001).
 2. Constantes de Henry (H) en la mezcla: Ayudan a apreciar más claramente la diferencia de afinidad entre distintos adsorbatos en el sistema estudiado, y en general aportan valores coherentes con las diferencias observadas. Sin embargo, cabe hacer estas dos importantes consideraciones de cara a la aplicabilidad de un modelo termodinámico:
 - Dichos valores dependen de la interacción entre adsorbibles en la fase fluida y por tanto del disolvente empleado.
 - Sería necesario comprobar si las isotermas para el 6 M-C₁₂ 5 M-C₁₂ y n-C₁₃ en la mezcla son realmente de tipo H. En ese caso, quizás una isoterma tipo Langmuir-Freundlich Extendida sería la más conveniente para representar las isotermas de estos adsorbatos.

7. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre separación de parafinas lineales y ramificadas por adsorción en fase líquida mediante tamices moleculares se deducen las siguientes conclusiones:

1. Caracterización de los adsorbentes. Tamices con estructuras AEL, BEA y MFI.

- Como consecuencia de las termogravimetrías realizadas, las temperaturas más adecuadas para eliminar la humedad ambiente así de restos del promotor de síntesis manteniendo la integridad de la estructura son: 500 °C (estructura BEA), 550 °C (estructura MFI) y 600 °C (estructura AEL).
- De los ensayos FRX realizados, se deduce que los materiales ZSM-5 comerciales aglomerados utilizados (suministrados en forma de pellets extruidos) están aglomerados con Al_2O_3 prácticamente pura. También se deduce la proporción de zeolita pura en ellos (74 - 87 % peso), que disminuye al aumentar la relación Si/Al. La porosimetría de mercurio por su parte revela que el aglomerante de estos materiales posee una distribución bimodal, con una fracción de mesoporos en el intervalo $d_{\text{poro}} \approx 4\text{-}15$ nm y otra de macroporos en el intervalo $d_{\text{poro}} \approx 40\text{-}160$ nm.
- Los datos del ensayo FRX realizado sobre zeolitas ZSM-5 intercambiadas, revelan que para los cationes K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ce^{2+} , Zn^+ y relaciones Si/Al nominales = 15 - 28, los Grados de Intercambio alcanzados (GI) fueron significativamente inferiores a 100 %. No se

aprecia una influencia significativa del tamaño, de la relación Si/Al ni del tipo del catión intercambiado (divalente o monovalente) sobre este parámetro.

- Los materiales con estructura MFI presentan una superficie BET alta y prácticamente independiente de la relación Si/Al o del tipo de intercambio iónico sufrido; ésto indica que la superficie útil máxima para la adsorción se debe a la estructura microporosa del tamiz. Su valor es superior al presentado por los materiales con estructura AEL.

2. Ensayo en tanque agitado. Tamices con estructura AEL, BEA y MFI, mezclas modelo con n-C₁₄, 3 M-C₅, 2,3 DM-C₇, 2,2,4 TM-C₅ (mezclas A, B y C), y mezcla de isómeros C₁₃ (mezcla D).

a) Tamices con estructura MFI. Influencia del tipo de parafina y composición química del adsorbente.

- Las parafinas geminales no se adsorben, por efecto de tamiz molecular.
- Las n-parafinas (n-C₁₃, n-C₁₄) presentan mayor afinidad por el tamiz que las mono y dimetilparafinas, llegando a ser adsorbidas completamente.
- Existe una fuerte competencia de adsorción entre el 3 M-C₅ y el 2,3 DM-C₇ que favorece significativamente la adsorción de éste último al aumentar el tiempo de contacto sobre zeolitas H-ZSM-5.
- En el caso de isómeros M-C₁₂, la estructura presenta una marcada selectividad por las parafinas con el grupo metilo más próximo al centro de la molécula (5 y 6 M-C₁₂).
- En zeolitas H-ZSM-5, tanto la capacidad como la selectividad de adsorción a monometilparafinas aumentan con la relación Si/Al, debido al descenso de polaridad de la superficie que implica la disminución de Al. Por ello, la Silicalita presenta las mejores propiedades de adsorción para todos los tiempos de contacto.
- El intercambio con K⁺ y Na⁺ perjudica la adsorción de monometilparafinas, mientras que el intercambio con cationes divalentes no modifica sustancialmente los resultados respecto a la zeolita H-ZSM-5 de la misma relación Si/Al. La sustitución isomórfica de Ti en una Silicalita tampoco mejora la adsorción con respecto a la Silicalita de partida.
- En el caso de adsorbentes aglomerados, el aglomerante no afecta a la adsorción, excepto por su mero efecto diluyente.

b) Tamices con estructuras BEA y AEL.

- Los tamices con estructura BEA presentan una selectividad muy baja hacia la monometilparafina tanto en el equilibrio como para tiempos de contacto cortos. Los tamices con estructura AEL, por su parte, poseen capacidades de adsorción total muy inferiores a las de la estructuras BEA o MFI, y además adsorben en algún grado la parafina geminal. Por todo

ello ambos tipos de estructura tienen una capacidad y selectividad hacia monometilparafinas significativamente inferior a la estructura MFI.

3. Ensayo en lecho fijo. Tamices con estructura MFI, mezclas de isómeros C13 (mezclas E y F)

a) *Ensayo de adsorción hasta saturación. Comportamiento hasta tiempo de rotura y hasta saturación.*

- Se adsorben significativamente todas las monometilparafinas, la n-parafina y, en menor grado, algunas dimetilparafinas. Todas las demás parafinas presentes en la alimentación, con mayor grado de ramificación (Et-C₁₁, TM-C₁₀, otras polimetilparafinas) son completamente rechazadas de la estructura por efecto de tamiz molecular.
- A temperaturas de lecho superiores a 165 °C se produce craqueo de la alimentación sobre algunos de los tamices ZSM-5, dando lugar a compuestos ligeros y deposición de coque. La intensidad del craqueo sigue el orden n-C₁₃ > MM-C₁₂ > DM-C₁₂. Una relación de Si/Al = 200 junto a una temperatura de lecho de 155 °C son suficientes para evitar el craqueo.
- Los grados de saturación del grupo de monometilparafinas y de la n-parafina son bajos, característicos de adsorción de sistemas con λ próximos a la unidad, para los cuales la resistencia difusional es alta y por tanto los tiempos necesarios para lograr el equilibrio son largos, aunque a rotura ya se haya ocupado una fracción significativa del espacio poroso.
- Existe un claro desplazamiento de las parafinas con el grupo metilo en posición más extrema (2, 3 y 4 M-C₁₂), por el 6 M-C₁₂, que muestra mayor afinidad por la estructura.
- Para distintas relaciones Si/Al y T_{lecho} = 165 °C, a tiempo de saturación, todos los adsorbentes presentan una alta selectividad hacia el grupo de las [monometil-parafinas + n-parafina] (90-95%). Sin embargo, hasta tiempo de rotura este parámetro aumenta apreciablemente con la relación Si/Al, y es más elevado para los materiales no intercambiados, con un máximo para la Silicalita (94%).
- Para Si/Al = 200, y T_{lecho} = 155 °C, hasta tiempo de rotura, un aumento de la concentración de monometilparafinas favorece tanto la capacidad como la selectividad del adsorbente hacia el 6 M-C₁₂. Hasta tiempo de saturación, el material muestra una capacidad de adsorción en el orden 6 M-C₁₂ > 5 M-C₁₂ > n-C₁₃ > 4 M-C₁₂ > 3 M-C₁₂ ≈ 2 M-C₁₂ ≈ 0, con una isoterma muy favorable para las tres primeras parafinas.
- La isoterma Langmuir Dual representa satisfactoriamente la isoterma multicomponente experimental en el lecho a 155 °C, incluyendo la predicción del máximo encontrado para el 4 M-C₁₂. Asimismo, permite el cálculo de la constante de Henry para cada adsorbato.

- Las isotermas "Langmuir-Freundlich Extendida" y "Redlich-Peterson Extendida" ajustan satisfactoriamente los datos de las parafinas 6 M-C₁₂, 5 M-C₁₂ y n-C₁₃, pero no permiten el cálculo de su constante de Henry ni son capaces de predecir el máximo de capacidad mencionado para el 4 M-C₁₂.
- b) Ensayo de adsorción hasta tiempo de rotura/lavado/desorción. Desorción de las parafinas adsorbidas por purga y por desplazamiento con n-C₅*
- Durante la etapa de lavado con el disolvente puro se desorbe siempre una cierta cantidad de las monometilparafinas alimentadas, en el orden 2, 3, 4 M-C₁₂ (≈ 31%) > 5, 6 M-C₁₂ (≈ 9%), pero no de n-C₁₃. Esto se debe a que las parafinas más afines por el adsorbente (la lineal y las centrales) son lógicamente las menos favorables a abandonar el material una vez adsorbidas cuando el mecanismo de desorción es débil (purga).
 - Durante la etapa de desorción por desplazamiento con una mezcla 60 % peso de n-C₅ en i-C₈, se desorbe todo el n-C₁₃ alimentado. Las velocidades de desorción siguen el orden: 5, 6 M-C₁₂ > 2, 3, 4 M-C₁₂ > n-C₁₃.
 - Los dos hechos anteriores, combinados, provocan que el extracto obtenido durante la etapa de desorción (exento de parafinas indeseables) resulte ligeramente enriquecido en monometilparafinas centrales respecto a la alimentación, en la cual las concentraciones de cada una de ellas son similares.
 - Los porcentajes de recuperación son elevados para todas las monometilparafinas (≈ 90 %), con una recuperación total en el caso del n-C₁₃.

8. RECOMENDACIONES

De todo lo expuesto hasta ahora, pueden proponerse las siguientes recomendaciones de trabajo futuro:

1. Profundizar en el estudio de la desorción mediante experimentos de adsorción hasta t_R /lavado/desorción correspondientes a los experimentos de adsorción hasta saturación presentados en este trabajo. Las variables más importantes a estudiar serían el caudal, la concentración y la composición de la mezcla de parafinas.
2. Determinar las isothermas de equilibrio para otras composiciones del líquido para evaluar la interpretación teórica dada en este trabajo. Para poder definir con mayor precisión el tramo inicial de la isoterma, sería imprescindible aumentar la precisión general del método de ensayo en lecho fijo de forma que pudieran apreciarse capacidades a saturación más pequeñas. Esto puede lograrse, por ejemplo, aumentando la cantidad de lecho, que conduciría a masas adsorbidas mayores, siempre que pueda garantizarse que el lecho se encuentra en régimen isoterma.
3. Realizar un modelo del proceso de adsorción en fase líquida con el objetivo de reproducir las curvas de rotura experimentales. El modelo permitiría efectuar simulaciones del comportamiento del mismo y del efecto de la modificación de la variables de operación.

9. APÉNDICES

Apéndice I.- Calibrados y condiciones de análisis. Relación entre distintas unidades de concentración.

Para cuantificar la composición de las muestras, aunque el cromatograma sea completo (toda la muestra ha pasado por el detector produciendo señal en el mismo) existen dos posibles situaciones:

1. *La resolución es completa* (todos los picos están perfectamente separados: adsorbibles en muestras procedentes de mezclas A, B y C, y trazador en muestras procedentes de mezclas E, F y G). Los calibrados consistieron en una curva de c (% peso) vs. A (u.a.), según se muestra en la Figura I-1. Dichos calibrados resultaron lineales para todos los componentes. Por tanto, para cada componente en la mezcla puede asumirse, en el intervalo estudiado:

$$c_j (\% \text{ peso}) = k_j \times A_j (\text{u.a.}) \quad \text{[I-1]}$$

donde k_j es el "pseudo-factor de respuesta" para cada componente, cuyo valor se obtuvo mediante correlación lineal (Tabla I-1). Los factores fueron próximos entre sí, e independientes de la mezcla utilizada; esto es debido principalmente a que los compuestos pertenecen a una familia de parecidas características físico-químicas (McNair y Miller, 1998; Dabrio, 1973).

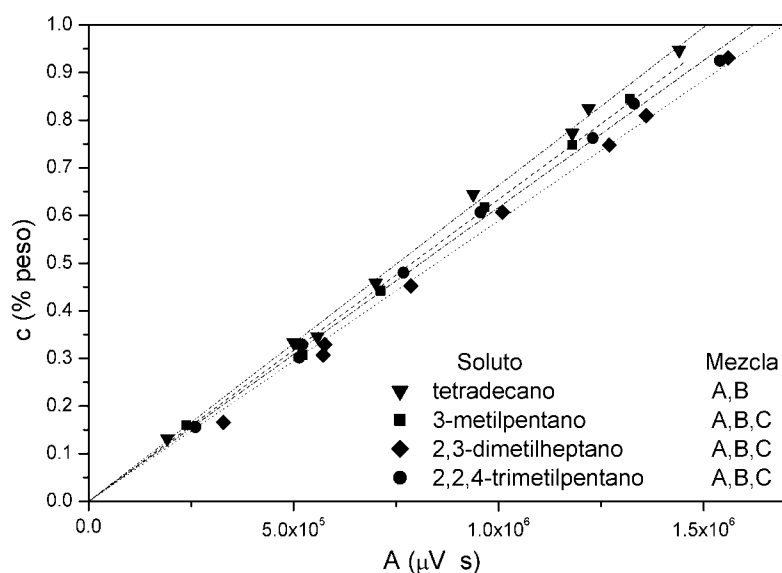


Figura I-1.- Calibrados cromatográficos. Adsorbibles en las mezclas A, B y C

**Tabla I-1.- CG/FID: Picos completamente resueltos.
Pseudo-factores de respuesta individuales**

Mezcla	j	$10^7 \times k_j^{(1)}$ % peso $\mu V^{-1} s^{-1}$	r^2
A, B	tetradecano	6.64	0.999
A, B, C	3-metilpentano	6.34	0.999
A, B, C	2,3-dimetilheptano	5.89	1.00
A, B, C	2,2,4-trimetilpentano	6.17	0.999

⁽¹⁾ Forzado el punto (0,0).

2. *La resolución no es completa* (muestras que contienen solutos procedentes de cargas C13). Este es un problema ya encontrado en la separación cromatográfica de mezclas de isómeros parafínicos (George y col., 2002). En este caso, si existe resolución de los adsorbibles respecto al trazador y al disolvente, puede realizarse el calibrado de la suma de adsorbibles, considerada como un pseudo-componente agregado (ecuación [I-1]). Sin embargo, no puede realizarse un calibrado de cada pico individual, cuyo área está parcialmente mezclada con las áreas de sus dos picos adyacentes. Por tanto, se decidió:

- Realizar el calibrado de la concentración total de cada carga C13 ($c_{0,c}$, %peso) vs. Área de pico total ($A_{0,c}$, u.a.). Este calibrado también resultó claramente lineal en el intervalo estudiado (Figura I-2), por lo cual de nuevo pueden definirse los pseudo-factores de respuesta k_{carga} (ecuación [I-2]) cuyos valores se obtuvieron mediante correlación lineal de los datos de calibrado experimentales (Figura I-2).

$$c_{0,c} (\% \text{ peso}) \approx k_{carga} \times A_{0,c} \quad \text{[I-2]}$$

- Para cada par de picos no resueltos, trazar una línea vertical desde el valle entre ambos picos hasta la línea base, como frontera arbitraria. La integración bajo la región comprendida entre las dos fronteras verticales que limitan el pico da como resultado el área estimada A_j ó $A_{0,j}$ en la muestra o alimentación, respectivamente. Así, finalmente la concentración c (% peso) para cada componente j se estima mediante la ec. [I-3].

$$c_j (\% \text{ peso}) \approx (c_{0,c} \times c_{j,c} / 100) \times A_j / A_{0,j} \quad \text{[I-3]}$$

Esta ecuación coincide con la ecuación [I-1] para picos resueltos, haciendo $k_j = (c_{0,c} \times c_{j,c} / 100) / A_{0,j}$.

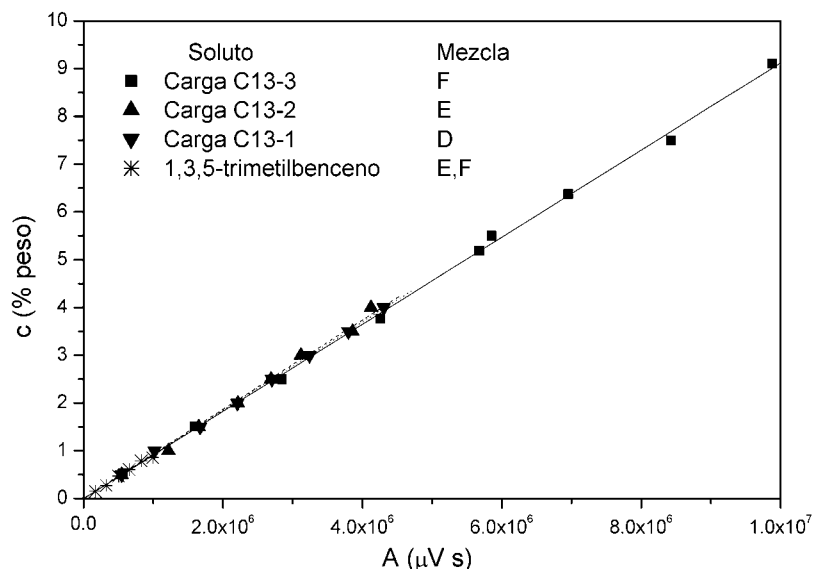


Figura I-2.- Calibrados cromatográficos. Cargas C13 (mezclas D, E y F) y trazador (mezclas E, F y G).

Tabla I-2.- CG/FID: Picos no completamente resueltos. Pseudo-factores de respuesta globales¹

Mezcla	carga	$10^7 \times k_{\text{carga}}^{(1)}$ % peso $\mu\text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	r^2
D	C13-1	9.24	1.00
E	C13-2	9.35	0.998
F	C13-3	9.12	0.999
E,F	1,3,5-trimetilbenceno	9.05	0.995

⁽¹⁾ Forzado el punto (0,0)

Apéndice II.- Descripción detallada de los tamices empleados

Zeolita Beta

Origen

La zeolita β fue descubierta por Wadlinger y col. en 1967, y constituyó la primera zeolita sintética con un contenido en Al significativamente inferior a cualquier zeolita natural.

Estructura

Una muestra de zeolita beta está constituida por una mezcla de distintas estructuras cristalinas que crecen simultáneamente durante la síntesis: BEC (la única obtenida pura hasta ahora), Polimorph B, y *BEA (el asterisco indica una estructura hipotética); es, por tanto, un material desordenado, aunque cristalino. Sin embargo, todas estas estructuras poseen dos sistemas de canales que se entrecruzan entre sí: uno bidimensional (sección cuasicircular, $0.66 \times 0.67 \text{ nm}$) y el otro unidimensional (sección cuasicircular $0.56 \times 0.56 \text{ nm}$), dando lugar en conjunto a una estructura tridimensional.

¹ Los valores de esta tabla no son directamente comparables con los mostrados en la anterior debido a las diferentes condiciones de análisis (V_{iny} y Split) en uno y otro caso.

- Composición* Está disponible comercialmente con relaciones Si/Al entre 13 y 100. aunque puede obtenerse prácticamente libre de Al para dar lugar al silicato de la misma estructura, mediante desaluminización o síntesis directa (Stelzer y col., 1998). Sintetizada en su forma amónica, la forma ácida se genera mediante calcinación.
- Aplicaciones* Encuentra aplicaciones en catálisis (Jia y col., 1993) y en purificación de hidrocarburos de emisiones gaseosas (Stelzer y col., 1998)

Zeotipo AIPO-11

- Origen* La preparación de los aluminofosfatos AIPO (Wilson y col., 1982) demostró que los materiales microporosos de estructura zeolítica no necesariamente tienen que contener Si.
- Estructura* Compuestos por unidades tetraédricas AlO_4 y PO_4 alternadas, tiene una estructura microporosa de canales paralelos, no interconectados, de sección claramente elipsoidal (0.40×0.65 nm).
- Composición* Los AIPOs tienen una proporción $\text{P/Al} = 1$, y son neutros o de muy baja acidez (Elangovan y col., 1998).
- Aplicaciones* Aunque existe un gran número de patentes y publicaciones científicas sobre aplicaciones de estos materiales, su empleo a escala industrial es limitado. Entre las aplicaciones potenciales de los AIPO-11 se encuentra su empleo en catálisis para las reacciones de metilación de anilina y para operaciones de separación, en deshidratación de alcoholes (Singh y col., 1996).

Zeotipo SAPO-11

- Origen* Un SAPO se genera mediante la sustitución isomórfica en la estructura de un AIPO átomos de P ó Al por átomos de Si, lo cual aumenta la hidrofobicidad del material. Esta sustitución produce un defecto de carga por cada átomo intercambiado; cuando el catión que compensa dicha carga es el H^+ , el material adquiere una acidez útil desde el punto de vista catalítico.
- Estructura y composición* Poseen la misma estructura que el AIPO de partida. Esto, unido a la generalmente baja proporción de Si introducido llevaría a la previsión de que las propiedades de adsorción no deberían verse significativamente afectadas; sin embargo, Murthy y col. (2001) han señalado que el método de preparación, calcinación y modificación influyen decisivamente en la adsorción sobre SAPOs. La composición está limitada aproximadamente a una relación P/Al cercana a la unidad, siendo en general pequeño el porcentaje de Si introducido (Stephen, 1993).

Aplicaciones Aunque existe un gran número de patentes y publicaciones científicas sobre aplicaciones de estos materiales, su empleo a escala industrial es aún limitado. Entre las aplicaciones publicadas para los SAPO-11 se encuentran las catalíticas (Sherman, 1999 y Miller Stephen, 1993; Kvisle y col., 2002; Akporiaye y col., 2002; Barger Paul, 2002; Yurchak y col., 2000; Sherman, 1999; Wu An-hsiang y col., 2002) y los procesos de separación (metilparafinas: Connor y col., 1999).

Zeolita ZSM-5

Origen La zeolita ZSM-5 fue descrita por primera vez por Argauer y Landolt en 1972. Puede encontrarse información sobre su estructura y propiedades en numerosos trabajos (Baerlocher y col., 2001; Armaroli y col., 2001; Olson y col., 1980).

Estructura Tanto la ZSM-5 como la Silicalita pertenecen a la familia de las zeolitas "pentasil", cuya unidad básica está compuesta por cinco átomos de oxígeno enlazados. Su estructura, MFI, consta de un sistema de canales en tres dimensiones, uno de ellos de canales rectos y paralelos, de sección cuasi-circular (0.53×0.56 nm) y el otro de canales en zig-zag, elipsoidal (0.51×0.55 nm), produciéndose entre ambos intersecciones regulares de 0.9 nm de diámetro. El tamaño de las intersecciones posibilita en ocasiones la formación de intermedios de reacción que sin embargo, una vez formados, no pueden salir del material (Anderson y Klinowski, 1990). Las longitudes entre intersecciones son: 0.67 nm (canales en zig-zag) y 0.45 nm (canales rectos). El material de alta pureza y cristalinidad posee estructura cristalina monoclinica; en caso contrario, la estructura es ortorrómbica (Clark y Snurr, 1999).

Composición La relación molar Si/Al posible para materiales MFI está en el intervalo $(8, \infty)$, pudiéndose escoger el contenido en Al mediante la adecuada selección de condiciones en el método de síntesis o por desaluminización. Los valores más usuales están en torno a $\text{Si/Al} \cong 12-150$; éste es un contenido en Al muy superior al existente en otras zeolitas previas típicamente hidrófilas tales como la X, Y, faujasita, mordenita o Linde tipo A, por lo cual los materiales ZSM-5 son en general muy hidrófobos (Jentys y col., 1989). La forma ácida, normalmente obtenida por calcinación de la forma amónica (Dessau, 1980), posee sitios ácidos débiles en la superficie del material, mientras que los sitios ácidos más fuertes, correspondientes a los puentes Si-O(H)-Al, se localizan casi exclusivamente en el interior de la estructura microporosa (Drago y col., 1997). En cuanto a sus propiedades macroscópicas, posee una densidad en torno a 1800 kg/m^3 y un

volumen de microporos en torno a $0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Kärger y Ruthven, 1992).

La posición de los átomos de Al dentro de la estructura MFI determina la posición de la especie catiónica intercambiada). Aunque es difícil de determinar, en la ZSM-5 no es aleatoria, y depende principalmente de la relación Si/Al y del método de síntesis (Dědeček y col., 2001). Las especies catiónicas monovalentes intercambiables pueden ser las procedentes del grupo IA (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+), o bien del grupo IIA, con una de las cargas positivas equilibradas por un grupo hidroxilo ($\text{Ba}[\text{OH}]^+$, $\text{Ca}[\text{OH}]^+$). En el caso de cationes divalentes, se requiere la presencia de dos átomos de Al lo suficientemente próximos como para permitir la doble coordinación, lo cual hace prácticamente imposible lograr un grado de intercambio del 100% para el normalmente bajo contenido en Al de las zeolitas ZSM-5 (McAleer y col., 1991). Posibles cationes divalentes son los pertenecientes al grupo IIA (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). Una vez introducido, cada catión intercambiado puede coordinarse a dos o más adsorbatos simultáneamente (Hadjiivanov y col., 2002). Los cationes introducidos son móviles y pueden cambiar de posición en presencia de agua o sustancias orgánicas adsorbidas; los cationes alcalinos se suponen, dependiendo de su tamaño, más o menos "inmersos" en los anillos de 5 átomos de O de la estructura (Savitz y col., 2000).

Aplicaciones En catálisis se utiliza para isomerización de xilenos y alquilación de bencenos (síntesis de etilbenceno), desparafinado, procesos *MTG* y *MTO*, craqueo FCC y desproporción de tolueno (Marcilly, 2004). Encuentra también interesantes aplicaciones en procesos de separación, tales como la separación por adsorción del p-xileno de sus dos isómeros, el m- y o-xileno (Choudhary y col., 1989; Gump y col., 2001) y separación de hidrocarburos de compuestos polares (Chen, 1973).

Silicalita

Origen La Silicalita fue descrita por primera vez por Flanigen y Patton en 1978, y es una estructura *MFI* exenta de Al.

Estructura Tiene la misma estructura que la zeolita ZSM-5. De cara a la simulación, se suele tomar como celda unidad la compuesta por 96 átomos de Si y 192 de O (Calero, 2002; Siperstein y Myers, 2001).

Composición Se obtiene mediante de un método de síntesis intrínsecamente exento de Al (Flanigen y col., 1978), que produce un material microporoso de estructura *MFI* pero que al consistir únicamente en SiO_2 ya no puede denominarse "zeolita" en sentido estricto.

Aplicaciones Debido a su alta hidrofobicidad, se ha propuesto la Silicalita para las siguientes operaciones de separación: separación de orgánicos diluidos en corrientes acuosas (Kärger y Ruthven, 1992) y separación de monometilparafinas de fracciones saturadas del crudo de petróleo (Hoering y Freeman, 1984).

Ti-Silicalita

Origen La Ti-Silicalita (TS-1) es una modificación de la Silicalita (S-1) mediante sustitución isomórfica parcial de átomos de Si por Ti.

Estructura Tiene la misma estructura *MFI* que la zeolita ZSM-5 y la Silicalita.

Composición Debido a que el Ti es tetravalente sustituye al Si en la estructura sin obligar a que sea necesarios iones suplementarios para lograr la neutralidad eléctrica del sólido. Hasta el momento se ha conseguido una baja incorporación de Ti en la estructura (Ti/Si = 0.03: Uguina y col., 1994; Weitkamp y col., 1997).

Aplicaciones En catálisis se utiliza en una variada gama de reacciones de oxidación catalítica con H₂O₂, como, por ejemplo, epoxidación de olefinas. Fue descrita por primera vez por Taramasso y col. (1982). En cuanto a operaciones de separación, tiene la misma aplicabilidad potencial que la Silicalita por poseer la misma estructura.

Apéndice III.- Estimación de la viscosidad del refinado Molex en función de la temperatura

A nivel industrial, la viscosidad a temperatura ambiente de las corrientes a tratar dificulta su impulsión a través de las unidades de separación y genera unas condiciones hidrodinámicas desfavorables por la transferencia de materia. Por tanto, generalmente se opera a temperaturas más elevadas hasta conseguir la reducción de viscosidad deseada. Como se dijo en el Capítulo 2, las parafinas lineales y ramificadas contribuyen en gran medida a incrementar la viscosidad de las corrientes de hidrocarburos en la refinería; sin embargo, la elevación de temperatura en un proceso de adsorción implica siempre una disminución de la capacidad de adsorción, y un riesgo de craqueo cuando el adsorbente es ácido.

Por tanto, la temperatura ha de escogerse cuidadosamente a partir de un balance de ambos efectos (como referencia a escala industrial, puede mencionarse el Proceso Molex[®], que opera a 170-175 °C). Una estimación lo más precisa posible de la dependencia de la viscosidad con la temperatura puede contribuir a una selección más adecuada de la temperatura de operación.

Se ha realizado una estimación de dicha dependencia por dos vías:

- Estimación con Aspen Plus: Se realizó una estimación para un intervalo de temperaturas comprendidas entre 20 y 180 °C, tanto para un queroseno como para un refinado del proceso Molex. Los resultados fueron prácticamente coincidentes para ambos tipos de corriente.
- Búsqueda bibliográfica: Se encontró una referencia actualizada (Gilmont, 2002) con la siguiente correlación para el queroseno:

$$\text{Log}_{10} \mu = 0.371 + 693 (-0.00394 + 1/(233 + T)) \quad (\mu, \text{cP} ; T, \text{°C})$$

Ambas estimaciones se representan en la Figura III-1, resultando muy próximas entre sí en el intervalo 60-180 °C. De ellas concluirse que:

- La viscosidad sufre una fuerte caída entre 20 y 100 °C, amortiguándose la variación por encima de esta última temperatura, con un valor de 0,3 cP para 175 °C.
- El hecho de que la viscosidad del refinado Molex es prácticamente la misma que la del queroseno alimentado a dicha unidad, probablemente debido a la abundancia en ambos de monometil-parafinas.

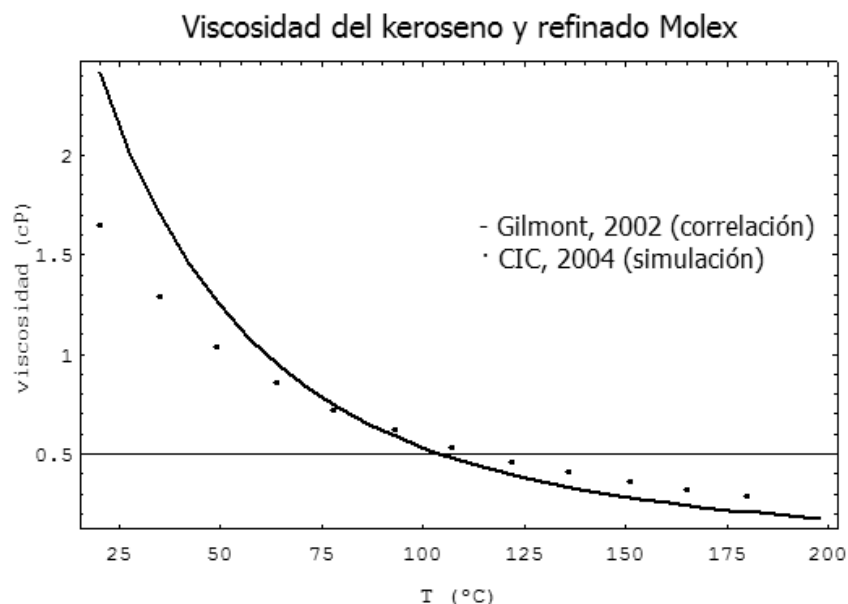


Figura III-1.- Viscosidad del Refinado Molex. Dependencia con la temperatura.

Apéndice IV.- Criterio para determinar el punto de rotura en ensayo en lecho fijo

El elevado valor de la pendiente de la curva de rotura de las monometilparafinas extremas con respecto a las centrales hacen que pequeños aumentos en el parámetro c/c_0 con el que se define el punto de rotura provoque grandes cambios relativos en el tiempo de rotura calculado para estas últimas y por ello en su capacidad a rotura. Este hecho repercute en un aumento inevitable y hasta cierto punto artificial en la selectividad hacia el grupo (5 M-C₁₂ + 6 M-C₁₂), sobre todo en casos de pequeñas longitudes de lecho que hagan la operación más sensible a falsos puntos de rotura, como se comentará después. Un ejemplo de estos últimos se presenta en la Tabla IV-1 y en la Figura IV-1. Sería necesaria una especificación sobre la pureza del refinado final deseado para poder escoger con rigor un c/c_0 representativo de la operación industrial.

Tabla IV-1.- Adsorción hasta saturación. Parámetros a tiempo de rotura calculados para distintos valores de c/c_0 .

c/c_0	Parametro	udad.	2M-C ₁₂	3M-C ₁₂	4M-C ₁₂	5M-C ₁₂	6M-C ₁₂	MM-C ₁₂	Trazador ¹
0.01	t_R	min	11.4	11.1	11.2	11.1	10.9	11.2	9.1
	q_R	g/100 g _z	0.294	0.423	0.506	0.410	0.345	1.98	-
	GS	%	151	226	127	30	12	40	-
	S	%	61.9		38.1		87.0		-
0.03	t_R	min	11.7	11.4	11.5	12.1	12.8	11.6	9.5
	q_R	g/100 g _z	0.249	0.359	0.439	0.471	0.553	2.07	-
	GS	%	148	232	126	39	22	47	-
	S	%	49.5		50.5		88.7		-
0.05	t_R	min	12.0	11.6	11.8	12.7	14.0	12.0	9.9
	q_R	g/100 g _z	0.272	0.389	0.485	0.590	0.793	2.53	-
	GS	%	140	208	122	44	28	51	-
	S	%	45.3		54.7		89.4		-

¹ Mesitileno, 0.50 % p

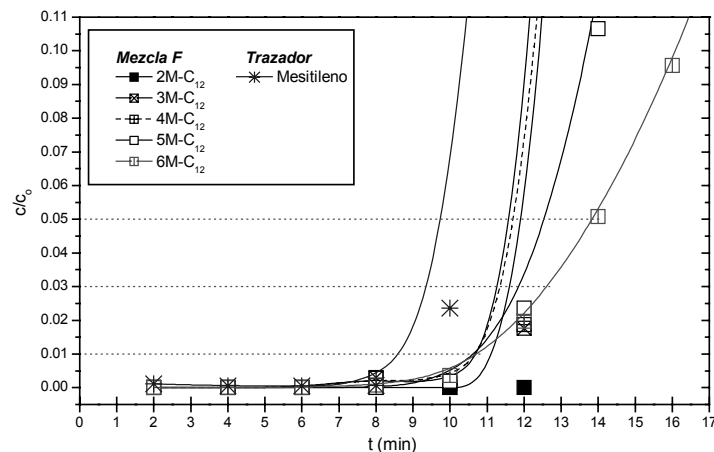


Figura IV-1.- Adsorción hasta saturación (detalle). Influencia del valor de c/c_0 sobre el tiempo de rotura. Exp. LF-30. $Q_v=6.0$ mL/min, $t_{c,MM-C_{12}}=100$ min, $T_{lecho}=155$ °C.

A la vista de lo mostrado en la Figura IV-1 y en la Tabla IV-1 (correspondientes al experimento LF-30), aunque para los experimentos preliminares (LF-13 a LF-16) se usó un valor de $c/c_0 = 0.01$, puede considerarse como más adecuado el valor intermedio de $c/c_0 = 0.03$, puesto que:

- Valores más pequeños conducen a capacidades de adsorción a rotura menores y por tanto afectados de mayor error, además de producir resultados sesgados siempre a favor de la adsorción de monometilparafinas extremas.
- Valores superiores conducen a mayores pérdidas de parafinas centrales de cara al diseño de la secuencia industrial de operación, aunque los resultados de capacidad a rotura quedarían sesgados siempre a favor de la adsorción de estas parafinas.

Apéndice V.- Cálculo de un experimento completo

a) Ensayo en tanque agitado

A modo de ejemplo, se presenta el cálculo de uno de los experimentos realizados en tanque agitado (TA-22, Tabla 5-21, muestra I02).

En primer lugar se determina por pesada la masa de tamiz ($M_z=0.401$ g). A continuación se vierte líquido en una relación 10:1 con respecto al sólido ($m_L=4.000$ g) sobre el sólido y también en un tubo sin tamiz (blanco). Tras en ensayo, se determina mediante el calibrado correspondiente del CG empleado la concentración de cada soluto en el líquido tanto en el blanco como en la muestra adsorbida (por ejemplo $c_0 = 0.727$ y $c_F = 0.652$ % peso respectivamente para el 3 M-C₅), con lo cual se obtiene la capacidad adsorbida:

$$q_{ads} = 4.000 \times (0.727 - 0.652) / 0.401 = \underline{0.75 \text{ g/100 g}_z}$$

Repitiendo el mismo esquema de cálculo se obtienen los resultados de adsorción para 2,3 DM-C₇, el 2,2,4 TM-C₅ y el n-C₁₄, con los resultados que se presentan a continuación (la capacidad de adsorción total es la suma de las individuales):

Muestra	3 M-C ₅			2,3 DM-C ₇			2,2,4 TM-C ₅			n-C ₁₄					
	M_z	m_L	q_{ads}	c_0	c_F	q_{ads}	c_0	c_F	q_{ads}	c_0	c_F	q_{ads}			
I02	0.401	4.000	0.75	0.727	0.652	0.75	0.731	0.365	3.65	0.729	0.757	0.00	0.123	0.000	1.23

De acuerdo a lo presentado, se calcula la selectividad hacia 3 M-C₅:

$$q_{ads,TOTAL} = 0.75 + 3.65 + 0.00 + 1.23 = \underline{5.63 \text{ g/100 g}_z}$$

$$S = 0.75 / (5.63 - 1.23) \times 100 = \underline{17 \%}$$

b) Ensayo en lecho fijo*Experimentos de adsorción hasta saturación*

A modo de ejemplo, a continuación se describe el cálculo de un experimento completo de adsorción hasta saturación (LF-20, Tablas 5-69 y 5-70).

En primer lugar, mediante la aplicación del calibrado de cromatografía correspondiente, se determina la concentración inicial c_0 (% peso) a partir de muestras extraídas del depósito de alimentación y los valores de c (% peso) para cada tiempo de muestreo t (min). Para el grupo de las MM-C₁₂, resulta un valor de $c_0 = 1.87$ % peso y valores de c entre 0 (puesto que la primera muestra es siempre suficientemente anterior al tiempo muerto de la instalación para cada caudal) y c_0 (para el tiempo final del experimento). A continuación se ajusta la curva de rotura (c/c_0 vs. t) a una curva tipo spline y se determinan los parámetros característicos. Comenzando por la pendiente de la curva:

$$\left. \frac{\partial(c/c_0)}{\partial t} \right|_{c/c_0=0.50} = 0.0700 \text{ min}^{-1}$$

$$\text{Pte.} = 1.87 \times 0.0700 = 0.131 \text{ \% peso min}^{-1}.$$

Después se determina el tiempo medio de residencia:

$$t_f = 60 \text{ min}$$

$$\int_0^{60} [c/c_0]_{\text{mesitileno}} dt = 46.9 \text{ min}$$

$$t_{\text{RES}} = 60 - 46.9 \text{ min} = 13.1 \text{ min}$$

A continuación se determina el resto de variables necesarias para calcular la masa adsorbida hasta saturación, m_{ads} :

$$\rho_m \approx \rho_{\text{f-C8}} = 0.692 \text{ g cm}^{-3}$$

$$Q_v = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$\int_0^{60} [c/c_0]_{\text{MM-C}_{12}} dt = 38.3 \text{ min}$$

$$m_{\text{ads}} = 6.0 \times 0.692 \times 1.87 / 100 \times [(60 - 13.1) - 38.3] = 0.672 \text{ g}$$

Con estos datos y la masa inicial de tamiz calcinado introducida, se calcula la capacidad de adsorción a saturación:

$$M_z = 11.70 \text{ g}$$

$$q_{\text{ads}} = 0.672 / 11.70 \times 100 = 5.75 \text{ g/100 g}_z$$

Después se procede a determinar el tiempo de rotura de la curva del trazador (que corresponde al tiempo muerto) y el del adsorbible, ambos para el mismo de c/c_0 prefijado (0.03 para este experimento):

$$t_{R,MM-C12} = \underline{13.3 \text{ min}}$$

$$t_{\text{muerto}} = t_{R,\text{mesitileno}} = \underline{8.8 \text{ min}}$$

Con estos valores y los ya hallados para las otras variables se calcula la masa adsorbida y la capacidad hasta tiempo de rotura:

$$m_R = 6.0 \times 0.692 \times 1.87 / 100 \times (13.3 - 8.8) = \underline{0.350 \text{ g/100 g}_z}$$

$$q_R = 0.350 / 11.70 \times 100 = \underline{2.99 \text{ g/100 g}_z}$$

Finalmente, se calcula el Grado de Saturación y el tiempo de contacto:

$$GS = 2.99 / 5.75 \times 100 = \underline{52 \%}$$

$$\text{Tiempo de contacto: } t_{c,MM-C12} = 11.70 / (6.0 \times 0.692 \times 1.87) \times 100 = \underline{151 \text{ min}}$$

Procediendo de la misma forma se podrían hallar los valores para los grupos TM-C₁₀, DM-C₁₁, Et-C₁₁, MM-C₁₂, total (suma de los anteriores) y para cada una de las cinco monometilparafinas presentes. En este trabajo sólo se presenta el referido al grupo de las MM-C₁₂, variando entre 100 y 200 min.

Experimentos de adsorción hasta t_R / lavado / desorción

A modo de ejemplo, a continuación se describe el cálculo de un experimento completo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción (LF-38, Tablas 6-13 y 6-14).

En primer lugar, antes del experimento, se calcula la duración que tendrá la etapa de adsorción con el valor de capacidad a rotura (q_R) determinado previamente en ensayo de adsorción hasta saturación para las MM-C₁₂ y el resto de condiciones experimentales escogidas para el ensayo de adsorción hasta t_R /lavado/desorción:

$$q_R \text{ media entre exp. LF-30 a LF-33} = 2.31 \text{ g/100 g}_z$$

$$\text{Cantidad de alimentación durante la etapa de adsorción } (q_0) = q_R = 2.31 \text{ g/100 g}_z$$

$$M_z = 7.053 \text{ g}$$

$$Q_v = 6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

$$\rho_m \approx \rho_{i-C8} = 0.692 \text{ g cm}^{-3}$$

$$c_0 \text{ de MM-C}_{12} = 0.850 \% \text{ peso}$$

$$t_{\text{ads}} = 2.31 \times 7.053 / (6.0 \times 0.692 \times 0.850) = \underline{4.6 \text{ min}}$$

Una vez realizado el experimento, se determina mediante la aplicación del calibrado CG correspondiente la concentración c (% peso) para cada soluto en cada tiempo de muestreo t (min). A continuación se ajusta la curva de salida (c vs. t) a una curva tipo spline. Sobre ella se determina $t_{F,\text{lav}}$:

$$\text{Tiempo final de lavado (salida completa de TM-C}_{10}, \text{ DM-C}_{11}, \text{ Et-C}_{11}): t_{F,\text{lav}} = \underline{17.6 \text{ min}}$$

Con los valores calculados hasta ahora, se determinan la masa de MM-C₁₂ extraída durante la etapa de lavado y la correspondiente capacidad de lavado:

$$\int_0^{17.6} C_{MM-C_{12}} dt = 0.91 \text{ \% peso min}$$

$$m_{lav} = 0.692 \times 6.0 \times 0.91 / 100 = \underline{0.038 \text{ g}}$$

$$q_{lav} = 0.038 / 7.053 \times 100 = \underline{0.53 \text{ g/100 g}_z}$$

A continuación se determina el tiempo final del experimento, t_f :

$$C_{MM-C_{12}rmax} \text{ en la etapa de desorción} = 0.75 \text{ \% peso}$$

$$\text{Tiempo final del experimento, } t_f \text{ (para } C_{MM-C_{12}} = 0.75 \times 0.065 = 0.050 \text{ \% peso)} = 28 \text{ min}$$

Con este valor y los hasta ahora hallados, se determinan la masa de $MM-C_{12}$ extraída durante la etapa de desorción y la correspondiente capacidad de lavado:

$$\int_{17.6}^{28} C_{MM-C_{12}} dt = 2.87 \text{ \% peso} \times \text{min}$$

$$m_{lav} = 0.692 \times 6.0 \times 2.87 / 100 = \underline{0.119 \text{ g}}$$

$$q_{des} = 0.119 / 7.053 \times 100 = \underline{1.69 \text{ g/100 g}_z}$$

Con los valores calculados para q_{ads} y q_{lav} se calcula la capacidad retenida y el porcentaje de recuperación, respectivamente:

$$q_{ret} = 2.31 - 1.69 - 0.53 = \underline{0.09 \text{ g/100 g}_z}$$

$$R = (0.53 + 1.69) / 2.31 \times 100 = \underline{95 \text{ \%}}$$

Por último, se determina el primer y segundo momentos de la curva de lavado, la desviación típica de esta etapa y la velocidad de lavado:

$$\text{Tiempo inicial de la etapa de lavado: } t_1 = 0$$

$$\text{Tiempo final de la etapa de lavado: } t_2 = t_{f,lav} = 17.6 \text{ min}$$

$$\int_0^{17.6} C_{MM-C_{12}} \times (t-0) = 12.6 \text{ \% peso min}^2$$

$$\mu_{lav} = 0 + 12.6 / 0.91 = \underline{13.9 \text{ min}}$$

$$\int_0^{17.6} C_{MM-C_{12}} \times (t-13.9)^2 dt = 9.37 \text{ \% peso min}^3$$

$$\sigma_{lav} = 9.37 / 0.91 = \underline{10.3 \text{ min}^2}$$

$$s_{lav} = 10.3^{0.5} = \underline{3.2 \text{ min}}$$

$$v_{lav} = 0.53 / 3.2 = \underline{0.17 \text{ g/(100 g}_z \text{ min)}}$$

De la misma forma, se determina el primer y segundo momentos de la curva de desorción y la desviación típica de esta etapa, así como la velocidad de desorción:

$$\text{Tiempo inicial de la etapa de desorción: } t_1 = t_{f,lav} = 17.6 \text{ min}$$

$$\text{Tiempo final de la etapa de desorción: } t_2 = t_f = 28 \text{ min}$$

$$\int_{17.6}^{28} C_{MM-C_{12}} \times (t-17.6) = 20.4 \text{ \% peso min}^2$$

$$\begin{aligned} \mu_{des} &= 17.6 + 20.4 / 2.87 = \underline{24.7 \text{ min}} \\ \int_{17.6}^{28} C_{MM-C_{12}} \times (t - 24.7)^2 dt &= 11.2 \text{ \% peso min}^3 \\ \sigma_{des} &= 11.2 / 2.87 = \underline{3.9 \text{ min}^2} \\ S_{des} &= 3.9^{0.5} = \underline{2.0 \text{ min}} \\ v_{des} &= 1.69 / 2.0 = \underline{0.85 \text{ g}/(100 \text{ g}_2 \text{ min})} \end{aligned}$$

Procediendo de la misma forma se hallan los valores para los grupos TM-C₁₀, DM-C₁₁, Et-C₁₁, MM-C₁₂, total (suma de los anteriores) y para cada una de las cinco monometilparafinas presentes, ya sea en la etapa de lavado o en la de desorción, según presenten curva de salida en una u otra etapa, o en ambas.

Apéndice VI.- Modelo de transferencia de calor al lecho.

En la actualidad la temperatura de salida del lecho se conoce y registra; sin embargo, no es posible medir la temperatura en ningún otro punto del lecho si no se realiza una modificación en la instalación. No existe una solución técnica simple y fiable para esta modificación, debido sobre todo a que la longitud de lecho no es la misma para todos los experimentos: depende de la densidad de partícula y de la porosidad del lecho, que a su vez varía con el procedimiento de llenado del lecho empleado, y es, en todo caso, desconocida.

El objetivo del modelo que se presenta, pues, es doble:

- En primer lugar, averiguar si existe algún conjunto de condiciones experimentales (fundamentalmente caudal y temperatura de los hornos) que permitan conseguir temperaturas satisfactorias en el interior del lecho, de forma que no sea necesaria la modificación.
- En segundo lugar, si dicha modificación finalmente se ejecutase, servir de base para decidir los puntos de inserción de las sondas de temperatura y las condiciones experimentales idóneas (incluyendo la estrategia de control de temperatura, caudal, cantidad de lecho a introducir, etc.)

El modelo unidimensional da como resultado el perfil de temperaturas en el interior de la instalación, en estado estacionario, y tiene en cuenta tanto las condiciones ambiente como la geometría y elementos de la instalación (lecho y hornos). Las hipótesis principales se derivan de la constitución de las mezclas de adsorción (concentración de adsorbibles ≤ 2.1 % peso en isoocetano), y son:

- El fluido es isooctano (2,2,4 trimetil-pentano) líquido.
- La densidad y capacidad calorífica del fluido son constantes. En general, la densidad y capacidad calorífica del isooctano no varían significativamente con la temperatura en el intervalo ensayado experimentalmente (Reid y col., 1988).
- El calor de adsorción es despreciable en comparación con el transferido desde la pared caliente al fluido. Esta hipótesis se comprobó experimentalmente, ya que nunca se observó un incremento de temperatura apreciable durante la etapa de adsorción.
- La temperatura de pared (T_w) es constante, e igual a la de los hornos de la instalación (conocida, mediante termopares situados en el interior de los mismos).
- La temperatura de entrada es la temperatura ambiente (T_{amb})

De acuerdo con estas hipótesis, el modelo implica la resolución del balance de calor:

$$F \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dz} = h \cdot \pi \cdot d_i \cdot (T_w - T) \quad \text{[VI-1]}$$

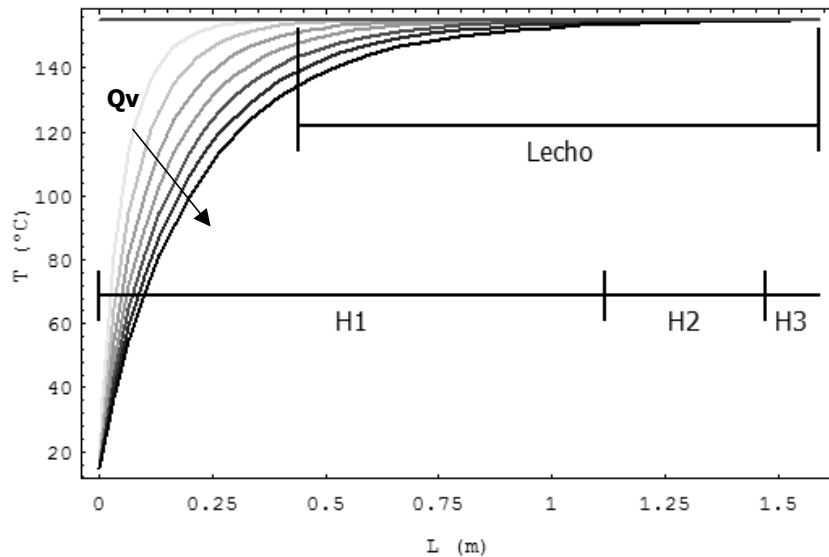
con la condición límite:

$$T(z=0) = T_{amb} \quad \text{[VI-2]}$$

El modelo se resolvió para los siguientes intervalos de operación:

- $Q_v = 2.4 - 9.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; caudal nominal = $6.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. ($F = \rho_m \cdot Q_v \cdot 6 \cdot 10^7$)
- $T_w = 155 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura máxima admisible de operación.
- $L_{lecho} = 1.15 \text{ m}$, correspondiente a 11.70 g de tamiz Z11-3, pellets reducidos de tamaño ($\rho_{lecho} = 0.54 \text{ g cm}^{-3}$; $d_p = +0.294 - 1.19 \text{ mm}$)

Una forma de evitar puntos calientes en la instalación consiste en fijar la temperatura de los tres hornos H1, H2 y H3 en el mismo valor: necesariamente éste conduce al máximo valor de temperatura posible en el interior de la instalación, ya que la transferencia de calor se realiza desde una pared a $T_w > T_{amb}$ hasta un fluido que entra a T_{amb} . Se presentan los resultados de la simulación a una temperatura de pared igual a la temperatura de lecho objetivo ($T_w = 155 \text{ }^\circ\text{C}$). Los resultados se presentan en la Figura VI-1.



**Figura VI-1.-Operación con temperatura constante de los hornos, $T_{H1}=T_{H2}=T_{H3}=155\text{ °C}$.
 $T_{amb}=15\text{ °C}$, $Q_v=2.4 - 9.6\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.**

De la observación de esta Figura se puede concluir que:

- La temperatura de entrada al lecho depende fuertemente del caudal, para la longitud de lecho considerada.
- La temperatura de salida se iguala prácticamente a la de los hornos para todos los valores de caudal; se hace ya muy próxima a la de la pared dentro de la longitud de instalación cubierta por el primer horno (H1). La temperatura de este primer horno H1, pues, establece la temperatura máxima en el lecho con independencia de la temperatura de los hornos H2 y H3.
- Para $T_w = 155\text{ °C}$, se precisa un caudal $Q_v \leq 6.0\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ para que la longitud de lecho pueda considerarse dentro del intervalo isoterma a 155 °C . Para caudales superiores es necesario emplear lechos más cortos.

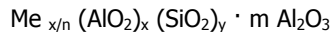
Asimismo, se hizo una prueba de sensibilidad paramétrica para $T_{amb} = 5 - 25\text{ °C}$ (temperaturas límite encontradas en el laboratorio), que dio prácticamente los mismos resultados de perfil de temperatura que aparecen en la Figura VI-1. Por lo tanto, se puede concluir que la temperatura de la alimentación no influye significativamente en la temperatura del lecho.

Apéndice VII.- Estimación de la proporción de aglomerante y del Grado de Intercambio.

Para la estimación de estos parámetros se realizaron las siguiente hipótesis:

1. El aglomerante de los tamices comerciales utilizados en este trabajo es alúmina prácticamente pura (Al_2O_3). Esta hipótesis está sugerida por dos resultados derivados del análisis elemental por FRX de las muestras aglomeradas recibidas:
 - La suma de % peso de [Si + Al + O + Cation intercambiado] es muy próxima al 100 % en todos los casos, lo cual significa una ausencia prácticamente total de otros elementos que pudieran formar parte del aglomerante, distintos de Si, Al u O.
 - La relación Si/Al real (FRX) es muy inferior a la teórica en todos los casos, lo que indica un abultado exceso de Al que no puede pertenecer a la zeolita sino al aglomerante. De entre todas las formas moleculares en que puede aparecer el $[\text{Al}]_{\text{ag}}$, la más usual es en forma de Al_2O_3 .
2. El intercambio lo realizan cationes puros y no especies catiónicas de varios elementos (Gonzales y col., 1998), y equivalente a equivalente: un catión divalente (Ca^{2+} , Ba^{2+} , etc.) neutraliza dos átomos de aluminio zeolítico, y uno monovalente (H^+ , Na^+ , K^+ , etc.), uno sólo. Es de esperar que el grado de intercambio alcanzado sea mayor para cationes monovalentes (McAleer y col., 1991) y para relaciones Si/Al teóricas bajas (con más lugares para el intercambio).
3. Para las zeolitas ácidas se asume $\text{GI} = 100\%$. Esta hipótesis es necesaria para cerrar el balance de materia, dado que el FRX no detecta el hidrógeno.

Con estas hipótesis, la fórmula empírica de las muestras suministradas, ácidas o intercambiadas, calcinadas (ver Apartado 6.1.1) corresponden a la fórmula molar:



donde:

- Me catión de valencia n (n = 1 ó 2 en nuestro caso)
 y/x relación Si/Al teórica de la zeolita
 y/(2 m + x) relación Si/Al real (resultado de FRX)

El balance de materia (tomando como base de cálculo 100 g_z) queda definido así por las siguientes cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas:

$$y/x = [\text{Si/Al}]_{\text{teo}} \quad \text{[VII-1]}$$

$$y/(2 m + x) = [\text{Si/Al}]_{\text{FRX}} \quad \text{[VII-2]}$$

$$x/n \cdot \text{PM}_{\text{Me}} + (x+2 m) \cdot \text{PM}_{\text{Al}} + y \cdot \text{PM}_{\text{Si}} + (2 x+2 y+3 m) \cdot \text{PM}_{\text{O}} = 100 \text{ g} \quad \text{[VII-3]}$$

$$\text{GI} = [\text{Me}] / (x/n) \cdot 100 \quad \text{[VII-4]}$$

La proporción de zeolita en el material se calcula finalmente mediante la ecuación:

$$\% \text{ peso zeolita} = 100 - m \cdot \text{MM}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{[VII-5]}$$

10. BIBLIOGRAFÍA

- Abdul-Rehman, H. B.; Hasanain, M. A.; Loughlin, K. F., *Quaternary, ternary, binary, and pure component sorption on zeolites. 1. Light alkanes on Linde S-115 Silicalite at moderate to high pressures*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1525-1535, **1990**.
- Akporiaye, D.; Wendelbo, R.; Andersen, A.; Ivar Dahi, M.; Brit Mostad, H.; Flugerud, T.; Kvisle, S., *Microporous crystalline silicoalumino-phosphate composition, catalytic material comprising said composition and use of these for production of olefins from methanol*, Patente US 6334994, **2002**.
- Al-Duri, B., *A review in equilibrium in single and multicomponent liquid adsorption systems*, Rev. Chem. Eng., 11, 2, 101-143, **1995**.
- Alkhamis, K. A. y Wurster, D. E., *Prediction of adsorption from multicomponent solutions by activated carbon using single-solute parameters. Part II – proposed equation*, aaps PharmSciTech, 3, 3, article 23, **2002**.
- Anderson, M. W. y Klinowski, J. *Solid-state NMR studies of the shape-selective catalytic conversion of methanol into gasoline on zeolite ZSM-5*, J. Am. Chem. Soc., 112, 10-16, **1990**.
- Apelian M.R.; Degnan T.F.; Fung A.S., *Method for producing zeolites with reduced surface acidity*, Patente US 5,234,872, **1993**.
- Argauer, R. J. y Landolt, G. R., *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*, Patente US 3,702,886, **1972**.
- Arik, I. C.; Denayer, J. F; Baron, G. V., *High-temperature adsorption of n-alkanes on ZSM-5 zeolites: Influence of the Si/Al ratio and the synthesis method on the low-coverage adsorption properties*, Microporous Mesoporous Mater., 60, 111-124, **2003**.

- Armaroli, T.; Bevilacqua, M.; Trombetta, M.; Milella, F.; Gutiérrez Alejandro, A.; Ramírez, J.; Notari, B.; Willey, R. J.; Busca, G., *A study of the external and internal sites of MFI-type zeolitic materials through the FT-IR investigation of the adsorption of nitriles*, Appl. Catal., A, 216, 59-71, **2001**.
- Baerlocher, Ch.; Meier, W. M.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*, Fifth Revised Edition, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **2001**.
- Barger Paul, T., *Attrition resistant catalyst for light olefin production*, Patente WO 0205952, **2002**.
- Barri S.A.I; McNiff T.K., *Selective dealumination of zeolites*, Patente US 4,654,316, **1987**.
- Beerdsen, E.; Dubbeldam, D.; Smit, B.; Vlugt, T. J. H.; Calero, S., *Simulating the effect of nonframework cations on the adsorption of alkanes in MFI-type zeolites*, J. Phys. Chem. B, 107, 12088-12096, **2003**.
- Beerdsen, E.; Smit, B.; Calero, S., *The influence of non-framework sodium cations on the adsorption of alkanes in MFI- and MOR-type zeolites*, J. Phys. Chem. B, 106, 10659-10667, **2002**.
- Bekkum, H. v.; Flanigen, E. M.; Jansen, J. C. (Eds.), *Introduction to zeolite science and practice, studies in surface science and catalysis*, 58, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N., *Transport phenomena*, Wiley, New York, **2002**.
- Bischoff, K. B., *A note on boundary conditions for flow reactors*, Chem. Eng. Sci., 16, 1-2, **1961**.
- Boreham, C. J.; Hope, J.M.; Dowling, L.M.; Summons, R.E.; Powell, T.G., *Sensitivities of bulk and isotopic compositions of light hydrocarbons in non-marine petroleum to source, maturity and biodegradation effects*, PacificChem95 Conference, Hawaii (oral presentation), **1995**.
- Boulicaut, L; Brandani, S.; Ruthven, D. M., *Liquid phase sorption and diffusion of branched and cyclic hydrocarbons in Silicalite*, Microporous Mesoporous Mater., 25, 81-93, **1998**.
- Breck, D. W., *Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use*, Wiley, New York, **1974**.
- Broughton, D. B., *Molex: case history of a process*, Chem. Eng. Prog., 64, 8, **1968**.
- Calero, S., comunicación personal, **2002**.
- Calero, S.; Smit, B.; Krishna, R., *Configurational entropy effects during sorption of hexane isomers in Silicalite*, J. Catal. , 202, 395-401, **2001**.
- Calleja, G.; Pau, J.; Calles, J. A., *Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios*, J. Chem. Eng. Data, 43, 994-1003, **1998**.
- Calles Martín, J. A., *Hidroisomerización de n-parafinas con catalizadores tipo zeolita*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **1994**.
- Campbell, S. M.; Bibby, D. M.; Coddington, J. M.; Howe, R. F.; Meinhold, R. H., *Dealumination of HZSM-5 zeolites. I. Calcination and Hydrothermal Treatment*, J. Catal., 161, 338, **1996**.
- Cao, D. V. y Sircar, S., *Heats of adsorption of pure SF₆ and CO₂ on Silicalite pellets with alumina binder*, Presentado en *Fundamentals of adsorption and ion exchange*, AIChE Annual Meeting, **2001**.
- Caro, J.; Noack, M.; Richter-Menday, J.; Marlow, F.; Petersohn, D.; Griepentrog, M.; Kornatowski, J., *Selective uptake kinetics of n-hexane on ZSM-5 - A new method for measuring anisotropic diffusivities*, J. Phys. Chem., 97, 13685-13690, **1993**.
- Castillo Ovejero, E., *Estudio de la etapa de desorción de las n-parafinas C10-C16 retenidas sobre tamices 5A*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2003**.

- Cavalcante, C. L. and Ruthven, D. M., *Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 2. Kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res., 34, 185-191, **1995**.
- Cejka, J.; Vondrova, A.; Wichterlona, B.; Jerschke, H. G.; Lischke, G.; Schreier, E., *The effect of extra-framework aluminum in dealuminated ZSM-5 zeolites on the transformation of aromatic hydrocarbons*, Coll. Czech. Chem. Comm., 60 (3), 412-420, **1995**.
- Chen, N. Y., *Selective sorption of less polar molecules with crystalline zeolites of high silica/alumina ratio*, Patente US 3,732,326, **1973**.
- Chevron Products Company, *Aviation fuels. Technical review (FTR-3)*, Creative Center, San Ramon, California, **2000**.
- Chiang, A. S.; Dixon, A. G.; Ma, Y. H., *The determination of zeolite crystal diffusivity by gas chromatography - II. Experimental*, Chem. Eng. Sci., 39, 10, 1461-1468, **1984**.
- Choudary, N. V.; Jasra, R. V.; Bhat, S. G. T.; Prasada Rao, T. S. R., *Liquid phase adsorption, diffusion and counter diffusion of aromatic hydrocarbons on ZSM-5 zeolites*, en P. A. Jacobs y R. A. van Santen (Eds.), *Zeolites: Facts, figures, future*, Elsevier, Amsterdam, 867-876, **1989**.
- Choudhary, V. R. y Akolekar, D. B., *Shuttlecock-Shuttlebox Model for Shape Selectivity of Medium-Pore Zeolites in Sorption and Diffusion*, J. Catal. , 117, 542-548, **1989**. Ver también: Hill, T., *Statistical Mechanics of Adsorption. V. Thermodynamics and Heat of Adsorption*, J. Chem. Phys., 17, 6, **1949**.
- Choudhary, V. R. y Singh, A. P., *Sorption capacity and diffusion of pure liquids in ZSM-5 type zeolites*, Zeolites, 6, 206-208, **1986**.
- Choudhary, V. R.; Choudhary, T. V., *Entrance of straight and branched chain compounds from their bulk liquid phase into H-ZSM-5 zeolite*, Chem. Eng. Sci., 52, 20, 3543-3552, **1997**.
- Choudhary, V. R.; Nayak, V. S.; Mamman, A. S., *Diffusion of straight- and branched-chain liquid compounds in H-ZSM-5 zeolite*, Ind. Eng. Chem. Res., 31, 624-628, **1992**.
- Ciavarella, P.; Moueddeb, H.; Miachon, S.; Fiaty, K.; Dalmon, J-A., *Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutane permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor*, Catal. Today, 56, 253-264, **2000**.
- Clark, L. A.; Snurr, R. Q., *Adsorption isotherm sensitivity to small changes in zeolite structure*, Chem. Phys. Lett., 308, 155-159, **1999**.
- Coker, E. N.; Roelofsen, D. P.; Barrer, R. M.; Jansen, J. C.; van Bekkum, H., *Sorption of bulky aromatic molecules into zeolite NaX*, Microporous Mesoporous Mater., 22, 261-268, **1998**.
- Connor, D.; Scheibel, J.; Cripe, T.; Kott, K.; Burckett-St. Laurent, J. Vinson, P., , *Improved processes for making surfactants via adsorptive separation and products thereof*, Patente PCT/US98/16362, **1999**.
- Cornel, P.; Sontheimer, H. S.; Summers, R. S.; Roberts, P. V., *Sorption of dissolved organics from aqueous solution by polystyrene resins-II. External and internal mass transfer*, Chem. Eng. Sci., 41, 7, 1801-1810, **1986**.
- Coronas, J.; Falconer, F.; Noble, R. D., *Characterization and Permeation Properties of ZSM-5 Tubular Membranes*, AIChE J., 43, 7, 1797-1812, **1997**.
- Csicsery, S. M., *Catalysis by shape selective zeolites - Science and technology*, Pure Appl. Chem., 58, 6, 841-856, **1986**.
- Csicsery, S. M., *Shape-selective catalysis in zeolites*, Zeolites, 4, 202-213, **1984**.
- Dabrio, M. V., *Cromatografía de gases*, Alhambra, Madrid, **1973**.
- Damin, A.; Bonino, F.; Ricchiardi, G.; Bordiga, S.; Zecchina, A.; Lamberti, C., *Effect of NH₃ adsorption on the structural and vibrational properties of TS-1*, J. Phys. Chem. B, 106, 7524-7526, **2002**.

- De Meyer, K. M. A.; Chempath, S.; Denayer, J. F. M.; Martens, J. A.; Snurr, R. Q., *Packing effects in the liquid-phase adsorption of C₅-C₂₂ n-alkanes on ZSM-5*, J. Phys. Chem. B, 107, 10760-10766, **2003**.
- Dědeček, J.; Kaucký, D.; Wichterlová, B., *Al distribution in ZSM-5 zeolites: An experimental study*, Chemm. Comm., 970-971, **2001**.
- Denayer, J. F. M.; De Meyer, K.; Martens, J. A.; Baron, G. V., *Molecular competition effects in liquid-phase adsorption of long-chain n-alkane mixtures in ZSM-5 zeolite pores*, Angew. Chem. (Int. Edit.) 42, 2774-2777, **2003**.
- Denayer, J. F.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A., *Competitive physisorption effects in hydroisomerisation of n-alkane mixtures on Pt/Y and Pt/USY zeolite catalysis*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 1007-1014, **2000**.
- Denayer, J. F.; Bouyermaouen, A.; Baron, G., *Adsorption of alkanes and other organic molecules in liquid phase and in the dense vapor phase: Influence of polarity, zeolite topology, and external fluid density and pressure*, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 3691-3698, **1998**. Ver también: Denayer, J. F.; Souverijns, W.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Baron, G. V., *High-temperature low-pressure adsorption of branched C₅-C₈ alkanes on zeolite Beta, ZSM-5, ZSM-22, zeolite Y, and Mordenite*, J. Phys. Chem. B, 102, 4588, **1998**.
- Dessau, R. M., *Selective Sorption Properties of Zeolites*, Cap. 6 en W. H. Flank (Ed.), *Adsorption and ion exchange with synthetic zeolites. principles and practice*, ACS Symposium Series 135, ACS, San Francisco, **1980**.
- Dewing J.; Hogan P.J.; Stewart A., *Controlled dealumination of zeolites*, Patente US 4,533,533, **1985**.
- Díaz Parra, J.A., *Desactivación de tamices moleculares 5A en procesos de adsorción en fase líquida*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **1997**.
- Do, D. D., *Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics*, Imperial College Press, London, **1998**.
- Drago, R. S.; Dias, S. C.; Torrealba, M.; de Lima, L., *Calorimetric and spectroscopic investigation of the acidity of HZSM-5*, J. Am. Chem. Soc., 119, 4444-4452, **1997**.
- Dunne, J. A.; Rao, M.; Sircar, S.; Gorte, R. J.; Myers, A. L., *Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 zeolites*, Langmuir, 12, 5896-5904, **1996**.
- Elangovan, S. P.; Kannan, C.; Arabindoo, B.; Murugesan, V., *Aniline methylation over AFI and AEL type molecular sieves*, Appl. Catal., A: General, 174, 213-219, **1998**.
- Everett, D. H., *Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface*, Pure & Appl. Chem., 58, 7, 967-984, **1986**.
- Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V., *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*, Nature, 271, 512-516, **1978**. Ver también: Flanigen, E. M.; Patton, R. L., *Silica polymorph and process for preparing the same*, Patente US 4,073,865, **1978**.
- Frenkel, D. y Smit, B., *Understanding molecular simulation. From algorithms to applications*, Elsevier, San Diego, **2002**.
- Funke, H. H.; Argo, A. M.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., *Separations of cyclic, branched, and linear hydrocarbon mixtures through silicalite membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 1, 137-143, **1997**.
- Garret, R. M.; Rothenburger, S. J.; Prince, R. C., *Biodegradation of fuel oil under laboratory and arctic marine conditions*, Spill Sci. & Technol. Bulletin, 8, 3, 297-302, June **2003**.
- Gener, I.; Buntinx, G.; Brémard, C., *Sorption of biphenyl in non-acidic MFI-type zeolites: Spectroscopic and modeling studies*, Microporous Mesoporous Mater., 41, 253-268, **2000**.

- George, S.C.; Boreham, C. J.; Minifie, S.A. Teerman, S.C., *The effect of minor to moderate biodegradation on C5 to C9 hydrocarbons in crude oils*, Org. Geochem., 33, 1293-1317, **2002**.
- Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D., *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*, J. Chem. Soc., 56, 3973-3993, **1960**.
- Gilmont, R., *Liquid viscosity correlations for flowmeter calculations*, Measurement and Control, 36-41, oct **2002**.
- Gonzales, N. O.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T., *A density functional theory study of the effects of metal cations on the Bronsted acidity of H-ZSM-5*, Catal. Lett., 50, 135-139, **1998**.
- Gorte, R. J. y White, D., *Interactions of chemical species with acid sites in zeolites*, Top. Catal., 4, 57-69, **1997**.
- Grillet, Y.; Llewelly, P. L.; Kenny, M. B.; Rouquerol, J.; Rouquerol, F., *Evaluation of the n-nonane preadsorption method with a well characterized model adsorbent: Silicalite-I*, Pure Appl. Chem., 65, 10, 2157-2167, **1993**.
- Gump, C. J.; Noble, R. D.; Falconer, J. L., *Separation of hexane Isomers through Nonzeolite Pores in ZSM-5 Zeolite Membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 7, 2775-2781, **1999**.
- Gump, C. J.; Tuan, V. A.; Noble, R. D.; Falconer, J. L., *Aromatic permeation through crystalline molecular sieve membranes*, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 565-577, **2001**.
- Hadjiivanov, K.; Knözinger, H.; Milushev, A., *FTIR Study of low-temperature CO adsorption on Cu/Silicalite-1*, Catal. Commun., 3, 37-44, **2002**.
- Halpern, H. I., *Development and applications of light-hydrocarbon-based star diagrams*. American Association of Petroleum Geologists Bulletin 62, 455-462, **1995**.
- Han, O. H.; Kim, C.; Hong, S. B., *Direct evidence for the nonrandom nature of Al substitution in zeolite ZSM-5: An investigation by ²⁷AIMAS and MQ MAS NMR*, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 3, 469-472, **2002**.
- Heink, W.; Kärger, J.; Pfeifer, H.; Datema, K. P.; Nowak, A. K., *High-temperature pulsed field gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion measurements of n-alkanes in MFI-type zeolites*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 23, 3505-3509, **1992**.
- Himmelblau, D. M.; Bischoff, K. B., *Análisis y simulación de procesos*, Reverté, Madrid, **1976**.
- Hoering, T. C. y Freeman, C. H., *Shape-Selective Sorption of Monomethylalkanes by Silicalite, a Zeolitic Form of Silica*, J. Chromatogr., 316, 333-341, **1984**.
- Höhener, P.; Duwig, C.; Pasteris, G.; Kaufmann, K.; Dakhel, N.; Harms, H., *Biodegradation of petroleum hydrocarbon vapors: laboratory studies on rates and kinetics in unsaturated alluvial sand*, J. Contam. Hydrol., 1917, 1-23, **2003**.
- Huang, M. y Kaliaguine, S., *Propene aromatization over alkali-exchanged ZSM-5 zeolites*, J. Mol. Catal., 81, 37-49, **1993**.
- Hudec, P.; Smieskova, A.; Zidek, Z.; Zubek, M.; Schneider, P.; Kocirik, M.; Kozankova, J., *adsorption properties of ZSM-5 zeolites*, Coll. Czech. Chem. Comm., 63, 2, 141-154, **1998**.
- Hufton, J. R. y Danner, R. P., *Chromatographic study of alkanes in silicalite: Equilibrium properties*, AIChE J., 39, 6, 954-961, **1993**.
- Hufton, J. R. y Danner, R. P., *Chromatographic study of alkanes in silicalite: Transport properties*, AIChE J., 39, 6, 962-974, **1993b**.
- Jakobtorweihen, S.; Hansen, N.; Keil, F. J., *Molecular simulation of alkene adsorption in zeolites*, Mol. Phys., 103, 4, 471-489, **2005**.

- Jareman, F.; Hedlund, J.; Sterte, J., *Effects of aluminum content on the separation properties of MFI membranes*, Sep. Purif. Technol. 32, 159-163, **2003**.
- Jentoft, F. C. y Gates, B. C., *Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: Evidence from reactions of small probe molecules*, Top. Catal., 4, 1-13, **1997**.
- Jentys, A. y Lercher, A., *Techniques of zeolite characterization*, Chap. 8 en H. van Bekkum, P. A. Jacobs, E. M. Flanigen y J. C. Jansen (Eds.), *Introduction to zeolite science and practice*, 2nd Ed., Elsevier, **2001**.
- Jentys, A.; Mirth, G.; Scwank, J.; Lercher, J. A., *Interaction of hydrocarbons and water with ZSM-5*, pp. 847-856 en P. A. Jacobs and R. A. van Santen (Eds.), *Zeolites: Facts, figures, future*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- Jentys, A.; Warecka, G.; Derewinsky, M.; Lercher, J., *Adsorption of water on ZSM-5 zeolites*, J. Phys. Chem., 93, 4837-4843, **1989**.
- Jia, C; Massiani, P.; Barthomeuf, D., *Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined Beta zeolite*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89, 19, 3659-3665, **1993**.
- Jolimaitre, E.; Ragil, K.; Tayakout-Fayolle, M.; Jallut, C., *Separation of mono- and dibranched hydrocarbons on Silicalite*, AIChE J., 48, 9, 1927-1937, **2002**.
- Kärger, J.; Pfeifer, H.; Caro, J.; Bülow, M.; Richter-Mendau, J.; Fahlke, B.; Rees, L. V. C., *Comparison of molecular transport in ZSM-5 crystals of different habit*, Appl. Catal, 24, 187-198, **1986**.
- Kärger, J.; Ruthven, D. M.; *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, Wiley, New York, **1992**.
- Kärger, J.; Vasenkov, S.; Auerbach, S.; *Diffusion in zeolites*, Cap. 12 en Auerbach, S. M.; Carrado, K.; Dutta, P. K.; Dekker, M. (Eds.), *Handbook of zeolite catalysts and microporous mater.*, Marcek Dekker Inc., **2003**.
- Kazansky, V. B. y Serykh, A. I., *Unusual localization of zinc cations in MFI zeolites modified by different ways of preparation*, Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 3760-3764, **2004**.
- Keil, F.J.; Krishna, R.; Coppens, M., *Modeling of diffusion in zeolites*, Rev. Chem. Eng., 16, 2, **2000**.
- Keipert, O.; Baerns, M., *Determination of the intracrystalline diffusion coefficients of alkanes in H-ZSM-5 Zeolite by a transient technique using the temporal-analysis-of-products (TAP) reactor*, Chem. Eng. Sci., 53, 20, 3623-3634, **1998**.
- Khan, A. R.; Riazi, M. R.; Al-Roomi, Y. A., *A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms*, Sep. Purif. Technol., 18, 237-250, **2000**.
- Koningsveld, H. v. y Jansen, J. C., *Single crystal structure analysis of zeolite H-ZSM-5 loaded with naphthalene*, Microporous Mater., 6, 159-167, **1996**.
- Kreith, F.; Bohn, M. S., *Principles of heat transfer*, Fourth Edition, Harper & Row Publishers, New York, **1986**.
- Krishna, R. y Paschek, D., *Permeation of hexane isomers across ZSM-5 zeolite membranes*, Ind. Eng. Chem. Res. 39, 2618-2622, **2000**.
- Krishna, R.; Calero, S.; Smit, B., *Investigation of entropy effects during sorption of mixtures of alkanes in MFI zeolite*, Chem. Eng. J., 88, 81-94, **2002**. Ver también: Krishna, R.; Smit, B.; Calero, S., *Entropy effects during sorption of alkanes in zeolites*, Chem. Soc. Rev., 31, 185-194, **2002**.
- Kulprathipanja, S.; Marinangeli, R. E.; Sohn, S. W.; Fritsch, T. R.; Lawson, R. J., *Process for producing phenyl-alkanes using an adsorptive separation section*, Patente US 6,617,481, **2003**.

- Kvisle, Stemar et al., *Methanol to Olefins (MTO)*, Research Center Porsgrunn, Norsk Hydro ASA, Porsgrunn, Norway, in *Abstracts of 223rd ACS National Meeting*, Orlando, FL, April 7-11, **2002**.
- Langford, C. H.; Starosud, A.; Vaisman, E., *Advanced Oxidation Process (AOP), especially photocatalytic*, Dpt. of Chemistry, Univ. of Calgary, **1999**.
- Lazo, C., *Simulation of frontal adsorption*, HIWI Report, TUHH, Hamburgo, **2000**.
- Lee, Y.; Lee, J. S.; Park, Y. S.; Yoon, K. B., *Synthesis of large monolithic zeolite foams with variable macropore architectures*, *Adv. Mater.*, 13, 16, 1259-1263, **2001**.
- Lee, J. S.; Lee, Y. J.; Tae, E. L.; Park, Y. S.; Yoon, K. B., *Synthesis of zeolite as ordered multicrystal arrays*, *Science*, 301, 818-821, **2003**.
- Lercher, J. A. y Jentys, A., *Catalytic properties of micro-and mesoporous nanomaterials*, en *Dekker encyclopedia of nanoscience and nantechnology*, 633-647, Marcel Dekker, **2004**.
- Levenspiel, O., *Chemical reaction engineering*, Wiley, New York, **2000**.
- Levenspiel, O., *The chemical reactor omnibook*, OSU Book Stores, **1979**.
- Lin, Y. S. y Ma, Y. H., *Liquid diffusion and adsorption of aqueous ethanol, propanols, and butanols in Silicalite by HPLC*, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 368, 452-466, **1998**.
- Lok, B. M.; Messina, C. A.; R. L. Patton; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., *Crystalline silicoaluminophosphates*, Patente US. 4,440,871, **1984**.
- Lu, Y.; Ma, D.; Xu, Z.; Tian, Z.; Bao, X.; Lin, L., *A high coking-resistance catalyst for methane aromatization*, *Chem. Commun.*, 2048-2049, **2001**.
- Macko, T.; Denayer, J. F.; Pasch, H.; Baron, G. V., *Adsorption of polyethylene from thermodynamically good solvents on zeolite stationary phase*, *Sep. Sci.*, 26, 17, 1569-1574, **2003**.
- Maginn, E. J.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N., *Dynamics of long n-alkanes in Silicalite: A hierarchical simulation approach*, *J. Phys. Chem.*, 100, 7155-7173, **1996**.
- Marcilly, C. R., *Zeolites in the petroleum industry*, en Dekker, M. (Ed.), *Encyclopedia of supramolecular chemistry*, 1599-1609, **2004**.
- Marczewski, A. W., *A Practical Guide to Isotherms of adsorption on heterogeneous surfaces*, <http://adsorption.org/awm/ads/Ads.htm>, **2002**.
- Mathews, A. P., Ph. D. Thesis, University of Michigan, **1975**.
- Matsufuji, T.; Nishiyama, N.; Ueyama, K.; Matsukata, M., *Permeation characteristics of butane isomers through MFI-type zeolitic membranes*, *Catal. Today*, 56, 265-273, **2000**.
- McAleer, A. M.; Rees, L. V. C.; Nowak, A. K., *Ion exchange and aluminum distributions in ZSM-5 zeolites*, *Zeolites*, 11, 4, 329-336, **1991**.
- McKay, G. y Al-Duri, B., *Prediction of multicomponent adsorption equilibrium data using empirical correlations*, *Chem. Eng. J.*, 41, 9, 9-23, **1989**.
- McNair, H.M. y Miller, J.M., *Basic gas chromatography*, Wiley, New York, **1998**.
- Miller Stephen J., *Wax isomerization using catalyst of specific pore geometry*, Patente US 5246566, **1993**. Ver también: Miller, Stephen J., *A diesel fuel having a very high isoparaffin to normal paraffin mole ratio*, Patente WO 01/49812, **1999**.
- Millot, B.; Méthivier, A.; Jobic, H.; Moueddeb, H.; Bée, M., *Diffusion of isobutane in ZSM-5 zeolite: A comparison of quasi-elastic neutron scattering and supported membrane results*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1096-1101, **1999**.
- Mirth, G.; Lercher, A.; Anderson, M. W.; Klinowski, J., *Adsorption complexes of methanol on zeolite ZSM-5*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 17, 3039-3044, **1990**.

- Moissette, A. y Brémard, C., *Sorption of 4,4'-bipyridine in Na₄ZSM-5 zeolites: Spectroscopic and modelling studies*, Microporous Mesoporous Mater., 47, 345-357, **2001**.
- Moissette, A.; Marquis, S.; Gener, I.; Brémard, C., *Sorption of anthracene, phenanthrene and 9, 10-dimethylthracene on activated acid HZSM-5 zeolite. Effect of sorbate size on spontaneous ionization yield*, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 22, 5690-5696, **2002**.
- Murthy, K. V. V. S. B. S. R.; Kulkarni, S. J.; Masthan, S. K., *Sorption properties of modified silicoaluminophosphate SAPO-5 and SAPO-11 molecular sieves*, Microporous Mesoporous Mater., 43, 201-209, **2001**.
- Myers, A. L., Prausnitz, J. M., *Thermodynamics of mixed-gas adsorption*, AIChE J., 11, 1, 121-126, **1965**.
- Myers, A. L., *Thermodynamics of adsorption in porous materials*, AIChE J., 48, 1, 145-160, **2002**.
- Newalkar, B. L.; Jasra, R. V.; Kamath, V.; Bhat, S. G. T., *Sorption of C₆ alkanes in aluminophosphate molecular sieve, AIPO₄-5*, en *Adsorption*, Kluwer, Dordrecht, 5, 345-357, **1999**.
- Nielsen, A. M.; Britton, L. N.; Beall, C. E.; McCormick, T. P.; Russell, G. L., *Biodegradation of coproducts of commercial linear alkylbenzene sulfonate*, Environ. Sci. Technol. 31, 3397-3404, **1997**.
- Olson, D. H.; Haag, W. O.; Lago, R. M., *Chemical and physical properties of the ZSM-5 substitutional series*, J. Catal. , 61, 390-396, **1980**.
- Parra, J. B., *Metodología y problemática de la adsorción aplicada a la caracterización textural de sólidos*, en el Curso de especialización de postgrado "Adsorción Física y Quimisorción. Aspectos Fundamentales y Aplicaciones", Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Oviedo, **2004**.
- Perdígón Melón, J. A., *Caracterización textural y químico física superficial de zeolitas de interés catalítico*, Tesis Doctoral, Universidad de Alcalá de Henares, **1999**.
- Pérez de las Heras, J. M., *Influencia de las variables propias del tamiz molecular 5A en su desactivación en procesos de adsorción en fase líquida*, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, **2002**.
- Ramkrishna, D.; Amundson, N.R., *Stirred pots, tubular reactors, and self-adjoint operators*, Chem. Eng. Sci., 29, 1353-1361, **1974**.
- Rastelli, H.; Lok, B. M.; Duisman, J. A.; Earls, D. E.; Mullhaupt, J. T., *Characterization of zeolitic acidity I. The cracking of 2 mole % n-butane over a fixed zeolite bed*, Can. J. Chem. Eng., 60, 44-49, **1982**.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E., *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York, **1988**.
- Rep, M.; Palomares, A. E.; Eder-Mirth, G.; Ommen, J. G.; Rösch, N.; Lercher, J. A., *Interaction of methanol with alkali metal exchanged molecular sieves. 1. IR spectroscopic study*, J. Phys. Chem. B, 104, 8624-8630, **2000**.
- Rigby, S. P.; Barwick, D.; Fletcher, R. S.; Riley, S. N., *Interpreting mercury porosimetry data for catalyst supports using semi-empirical alternatives to the Washburn equation*, Appl. Catal. A, 238, 303-318, **2003**.
- Rigby, S. P.; Fletcher, R. S.; Raistrick, J. H.; Riley, S. N., *Characterisation of porous solids using a synergistic combination of nitrogen sorption, mercury, porosimetry, electron microscopy and micro-focus X-ray imaging techniques*, Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 3467-3481, **2002**.
- Rigby, S. P.; Fletcher, R. S.; Riley, S. N., *Characterisation of porous solids using integrated nitrogen sorption and mercury porosimetry*, Chem. Eng. Sci., 59, 41-51, **2004**.

- Rubio, A. y Freire, J., Datos no publicados, Departamento de Química-Física, Universidad Complutense de Madrid, **2004**.
- Runnenbaum, R. C. and Maginn, E. J., *Molecular dynamics simulations of alkanes in the zeolite Silicalite: Evidence for resonant diffusion effects*, J. Phys. Chem. B, 101, 6394-6408, **1997**.
- Ruthven, D. M., *Molecular Sieves II 4th Inter. Conf. Zeolites, Chicago*, Vol. 40, pag. 320, J. P. Katzer (Ed.), ACS Symp. Ser., Washington, **1977**.
- Ruthven, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, **1984**.
- Ruthven, D. M.; Eic, M.; Richard, E., *Diffusion of C₈ aromatic hydrocarbons in Silicalite*, Zeolites, 11, 7, 647-653, **1991**.
- Ruthven, D. M.; Farooq, S.; Knaebel, K. S., *Pressure swing adsorption*, VCH Publishers, New York, **1994**.
- Santilli, D. S., *Pore Probe: A new technique for measuring the concentrations of molecules inside porous materials at elevated temperatures*, J. Catal., 99, 335-341, **1986**.
- Savitz, S.; Myers, A. L.; Gorte, R. J., *A calorimetric investigation of CO, N₂ and O₂ in alkali-exchanged MFI*, Microporous Mesoporous Mater., 37, 33-40, **2000**.
- Schenk, M., *Shape selectivity in zeolites*, Ph. D. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Univ. of Amsterdam, **2003**.
- Schenk, M.; Vidal, S. L.; Vlugt, T. J. H.; Smit, B.; Krishna, R. *Separation of alkane isomers by exploiting entropy effects during adsorption on Silicalite-1: A Configurational-Bias Monte Carlo simulation study*, Langmuir, 17, 1558-1570, **2001**.
- Schiesser, W. E., *The numerical method of lines. Integration of partial differential equations*, Academic Press, **1991**.
- Schuring, D.; Jansen, A. P. J.; van Santen, R. A., *Concentration and chainlength dependence of the diffusivity of alkanes in zeolites studied with MD simulation*, J. Phys. Chem. B, 104, 941-948, **2000**.
- Shah, D. B.; Guo, C. J.; Hayhurst, D. T., J. Chem. Soc. Farad. Trans., 1, 91, **1995**.
- Shavit, D.; Voogd, P.; Kouwenhoven, H. W., *Time-dependent non-steady-state diffusivities of C₆ paraffins in Silicalite by zero-length column method*, Coll. Czech. Chem. Comm., 57, 698-709, **1992**.
- Sherman, J. D., *Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA Vol. 96, 3471-3478, **1999**.
- Shimizu, S. y Hamada, H., *The Invention of the World Largest Synthetic Zeolite Single Crystal*, Joint Research Center for Harmonized Molecular Materials, Japan Chem. Innovation Inst., **1999**.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Appl. Chem., **1985**. Versión en español: Paniego, A. R., *Presentación de datos de fisisorción en sistemas G/S con especial referencia a la determinación del área superficial y la porosidad*, An. Quim., 85, 386-399, **1989**.
- Sing, K. S. W.; Williams, R. T., *Review: The use of molecular probes for the characterization of nanoporous adsorbents*, Part. Part. Syst. Charact., 21, 71-79, **2004**.
- Siperstein, F. R. y Myers, A. L., *Mixed-gas adsorption*, AIChE J., 47, 5, 1141-1159, **2001**.
- Sommer, S.; Melin, T.; Falconer, J. L.; Noble, R. D., *Transport of C₆ isomers through ZSM-5 zeolite membranes*, J. Membr. Sci., 224, 51-67, **2003**.
- Sonnemans, M. H. W., *Hydration and etherification of propene over H-ZSM-5. 2. Deposition of carbonaceous compounds on the catalysts*, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2512-2515, **1993**.

- Stach, H.; Lohse, U.; Thamm, H.; Schirmer, W., *Adsorption equilibria of hidrocarbons on highly dealuminated zeolites*, *Zeolites*, 6, 74-90, **1986**.
- Stelzer, J.; Paulus, M.; Hunger, M.; Weitkamp, J., *Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 22, 1-8, **1998**.
- Suzuki, M., *Adsorption engineering*, Elsevier, Amsterdam, **1990**.
- Talu, O.; Chang-Jie, G.; Hayhurst, D., *Heterogeneous adsorption equilibria with comparable molecule and pore sizes*, *J. Phys. Chem.*, 93, 7294-7298, **1989**.
- Taramasso, M.; Perego, G.; Notari, B., *Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides*, *Patente US 4,410,501*, **1982**.
- Taylor, C. E.; Anderson, R. R.; D'Este, J. R.; Noceti, R. P., *Production of middle distillates*, U.S. Dpt. of Energy, Federal Energy Tech. Center, Pittsburgh, proc. en *Coal liquefaction & solid fuels contractors review conference*, ETC Publications (ed.), Pittsburgh, **1997**.
- Timmons, R. B., *Final Report: Novel approach to detoxification of polychlorinated solvents: A waste-to-usefull fuel conversion*, Univ. of Texas at Arlington, EPA Project, **1999**.
- Tosheva, L., *Molecular sieve macrostructures prepared by resin templating*, Div. of Chem. tech., Ph. D. Thesis, Dept. of Chem. and Metallurgical Eng., Lulea Univ. of Technology, **2001**.
- Uguina, M. A.; Ovejero, G.; Van Grieken, R.; Serrano, D. P.; Camacho, M., *Synthesis of titanium Silicalite-1 from an SiO₂-TiO₂ cogel using a wetness impregnation method*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13, 27-28, **1994**.
- Uguina, M. A.; Serrano, D. P.; Ovejero, G.; Van Grieken, R.; Camacho, M., *Preparation of TS-1 by wetness impregnation of amorphous SiO₂-AlO₂ solids: Influence of the synthesis variables*, *Appl. Catal. A*, 124, 391, **1995**.
- Van den Broeke, L. J. P.; Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A., *Binary permeation through a Silicalite-1 membrane*, *AIChE J.*, 45, 5, 976-985, **1999**.
- Vlugt, T. J. H.; Krishna, R.; Smit, B., *Molecular simulations of adsorption isotherms for linear and branched alkanes and their mixtures in Silicalite*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1102-1118, **1999**.
- Vosmerikov, A. V.; Vosmerikova, L. N.; Barbashim, Ya. E., *Production, physicochemical and catalytic properties of gallium-containing zeolite catalysts*, *Eurasian Chemico-Technological Journal, Kazakhstan*, 4, 1, 1-9, **2002**.
- Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J., *Catalytic composition of a crystalline zeolite* *Patente US 3,308,069*, **1967**.
- Webb III, E. B. y Grest, G. S., *Influence of intracrystalline diffusion in shape selective catalytic test reactions*, *Catal. Lett.*, 56, 95-104, **1998**.
- Webb III, E. B.; Grest, G. S.; Mondello, M., *Intracrystalline diffusion of linear and branched alkanes in the zeolites TON, EUO, and MFI*, *J. Phys. Chem.*, B, 103, 4949-4959, **1999**.
- Webster, C. E.; Drago, R. S.; Zerner, M. C., *A Method for characterizing effective pore sizes of catalysts*, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1242-1249, **1999**.
- Webster, C. E.; Drago, R. S.; Zerner, M. C., *Molecular dimensions for adsorptives*, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 5509-5516, **1998**.
- Weitkamp, J.; Ernst, S.; Roland, E.; Thiele, G. F., *The modified hydrophobicity index as a novel mothod for characterizing the surface properties of titanium Silicalites*, en H. Chon, S.-K y Y. S. Uh (eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 105, 763-770, **1997**.
- Weitkamp, J.; Kleinschmit, P.; Kiss, A.; Berke, C. H., *The hydrophobicity index - A valuable test for probing the surface properties of zeolitic adsorbents or catalysts*, *Proc. of the 9th International Zeolite Conference, Montreal, 1992*, pp. 79-87. Butterworth-Heinemann (Ed.), **1993**.

- Werner, O. H.; Lago, R. M.; Weisz, P. B., *Transport and reactivity of hydrocarbon molecules in a shape-selective zeolite*, Faraday Discuss. Chem. Soc., 72, 317, **1981**.
- Willms, R. S., *Cryogenic adsorption of low-concentration hydrogen on charcoal, 5A molecular sieve, UOP S-115, ZSM-5 and Wessalith DAY*, Proc. of the 15th IEEE/NPSS Symposium on Fusion Engineering, Hyannis, Massachusetts, pp. 61-64, October 11-15, **1993**.
- Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Flanigen, E. M., *Crystalline metallophosphate compositions*, Patente US 4,310,440, **1982**.
- Wu An-hsiang et al., *SAPO – Supported hydrodesulfuration catalyst and processes thereof and therewith*, Patente US 6398949, **2002**.
- Xiao, J. y Wei, J., *Diffusion mechanism of hidrocarbons in zeolites - II. Analysis of experimental observations*, Chem. Eng. Sci., 47, 5, 1143-1159, **1992b**.
- Xiao, J. y Wei, J., *Diffusion mechanism of hydrocarbons in zeolites - I. Theory*, Chem. Eng. Sci., 47, 5, 1123-1141, **1992**.
- Yon, C. M. y Turnock, P. H., *Multicomponent adsorption equilibria on molecular sieves*, AIChE Symp. Ser., 117, 67, 75-83, **1971**.
- Yurchak, Sergei; Deller, Bradley, A.; *Conversion of oxygenate to olefins with staged injection of oxygenate*, Patente WO 01/62689, **2000**.
- Zhao, X. S.; Ma, Q.; Lu, G. Q. (Max), *VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon*, Energy & Fuels, 12, 1051-1054, **1998**.
- Zikánová, A.; Bülow, M.; Schlodder, H., *Intracrystalline diffusion of benzene in ZSM-5 and Silicalite*, Zeolites, 7, 115-118, **1987**.

Publicaciones derivadas del estudio

- Uguina, M. A.; Sotelo, J. L.; Rodríguez, A.; Gómez-Cívicos, J. I.; Lázaro, J. J., *Liquid adsorption of linear and branched paraffins onto microporous adsorbents. Influence of adsorbent structure and Si/Al molar ratio*, (Sep. Purif. Technol., **2006**, in press)

Busco en la Plaza Circular.

He convocado al encuentro a las formas de piedra y granito,
la breya y el cemento de todos estos bordillos,
y al carbonato de las paredes de la ciudad.

Soy ingeniero químico.

Error: hice ingeniero químico.

Error: me levanto insomne y escribo:

"Escucha esto (*doves*): fuimos palomas en templo de titanes..."

(...)

Para Venancio, in memoriam

