



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química

Separación de parafinas lineales, mono- y di-ramificadas
por cromatografía empleando zeolitas como fase
estacionaria sólida

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Química Sostenible

AUTOR/A: Sarango Sarango, Anibal Marcelo

Tutor/a: Iborra Chornet, Sara

Cotutor/a externo: VALENCIA VALENCIA, SUSANA

Director/a Experimental: PEREZ BOTELLA, EDUARDO

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

Trabajo final de Máster en Química Sostenible

***Separación de parafinas lineales, mono- y dirramificadas
por cromatografía empleando zeolitas como fase
estacionaria sólida.***

Presentado por:

Anibal Marcelo Sarango Sarango

Dirigido por:

Dra. Susana Valencia Valencia

Dr. Eduardo Pérez-Botella (Tutor experimental)

Septiembre 2022

INDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	LA GASOLINA.....	1
1.2	PROCESO DE REFINADO DE LA GASOLINA. IMPORTANCIA DE LA COMPOSICIÓN.....	2
1.3	ZEOLITAS.....	4
2	OBJETIVOS.....	9
3	MATERIALES Y MÉTODOS.....	10
3.1	ZEOLITAS.....	10
3.1.1	SINTESIS DE ZEOLITAS	10
3.1.2	CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS.....	11
3.2	PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE HIDROCARBUROS.	16
3.2.1	PREPARACION DE MUESTRAS DE COMPONENTES PUROS	17
3.2.2	PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE MEZCLA DE COMPONENTES.....	17
3.3	MÉTODO DE ANALISIS.....	19
3.3.1	PREPARACIÓN DEL EQUIPO. PUESTA A PUNTO Y DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.....	19
3.3.2	CONSTRUCCIÓN DE COLUMNAS CROMATOGRÁFICAS.....	20
3.3.3	DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES EN EL ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN EN COLUMNAS DE ZEOLITAS ZSM-5 Y STW.....	21
3.4	TRATAMIENTO DE DATOS	25
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	28
4.1	CROMATOGRAMAS	28
4.1.1	COLUMNA RELLENA DE ZEOLITA ZSM-5.	28
4.1.2	COLUMNA RELLENA CON ZEOLITA STW.....	32
4.2	TIEMPOS DE RETENCIÓN EN ZEOLITAS PARA ISÓMEROS C6 Y C7.	36
4.3	CONSTANTE DE HENRY.....	37
4.4	FACTOR DE SEPARACION.....	38
4.5	DISCUSIÓN.....	39
5	CONCLUSIÓN	46
6	BIBLIOGRAFIA.....	47

RESUMEN

La mejora de los combustibles de automoción ha contribuido al enorme desarrollo de materiales zeolíticos, ya que son los responsables de realizar el fraccionamiento de hidrocarburos pesados en otros de menor peso molecular. En el caso de la fracción de gasolina, estos hidrocarburos han de ser altamente ramificados para obtener elevado índice de octano. En las refinerías esta operación no se realiza en un único paso, y se requiere de unidades de hidroisomerización, en las que las parafinas de cadena corta son transformadas en otras más ramificadas. Sin embargo, estas corrientes ricas en parafinas lineales contienen cantidades apreciables de hidrocarburos ramificados, que son fácilmente craqueados en gases o productos de menor punto de ebullición. Por tanto, es deseable disponer de tecnologías capaces de separar los hidrocarburos lineales de los ramificados. Esto puede llevarse a cabo mediante la adecuada selección de materiales porosos, tales como zeolitas, capaces de permitir el paso de compuestos lineales, pero no de los ramificados. Además, resulta de gran relevancia encontrar adsorbentes capaces de separar hidrocarburos monorramificados de otros con mayor grado de ramificación, puesto que estos últimos poseen mayor índice de octano. Así, el proceso ideal consiste en la separación de los hidrocarburos lineales y monorramificados de los multirramificados para ser reciclados. Además, estos materiales porosos se presentan como alternativas a procesos mucho más seguros, eficientes y económicamente viables que los métodos de separación clásicos.

Recientemente, se ha reportado el potencial de la zeolita de poro medio STW de composición puramente silíceo (Si-STW) en la separación de parafinas lineales, monorramificadas y dirramificadas de las fracciones C6-C7, mediante el estudio de isotermas y cinéticas de adsorción de los compuestos puros. Los resultados obtenidos indican que esta zeolita podría ser utilizada como adsorbente selectivo en esta separación mostrando mejores resultados en términos de selectividad cinética y capacidad de adsorción que la zeolita Silicalita (Si-MFI), ampliamente estudiada para estos procesos.

El objetivo de este trabajo final de máster es estudiar el comportamiento de la zeolita Si-STW en la separación de mezclas de estos hidrocarburos y compararlo con la zeolita Si-ZSM-5. Para ello, se utilizará la técnica de cromatografía de gases empleando columnas que contengan la zeolita (STW o ZSM-5) y se inyectarán mezclas de los correspondientes hidrocarburos de las fracciones C6-C7 que se pretende separar.

ABSTRACT

The improvement of automotive fuels has contributed to the enormous development of solid microporous catalysts, fundamentally zeolitic materials, since they are responsible for the fractionation of heavy hydrocarbons in others of lower molecular weight. In the case of the gasoline fraction, these hydrocarbons must be highly branched to obtain a high octane index. In refineries this operation is not carried out in a single step, and hydroisomerization units are required, in which short-chain paraffins are transformed into more branched ones.

However, these linear paraffin-rich streams contain appreciable amounts of branched hydrocarbons, that are easily cracked in gases or products of lower boiling point. Therefore, it is desirable to have technologies capable of separating linear from branched hydrocarbons. This can be carried out by the proper selection of porous materials, such as zeolites, capable of

allowing the passage of linear compounds, but not branched ones. In addition, it is of great relevance to find adsorbents capable of separating monobranched hydrocarbons from others with a higher degree of branching, since the latter have a higher octane index. Thus, the ideal process consists on the separation of linear and monobranched hydrocarbons from multi-branched hydrocarbons to be recycled in the hydroisomerization unit. Recently, the potential of the pure siliceous composition STW medium pore size zeolite (Si-STW) in the separation of linear paraffins has been reported in the separation of linear, mono- and di-branched paraffins from fractions C6-C7, by studying isotherms and adsorption kinetics of pure compounds. The results obtained indicate that this zeolite could be used as a selective adsorbent in this separation showing better results in terms of kinetic selectivity and adsorption capacity than zeolite silicalite (Si-MFI, ZSM-5), widely studied for these processes.

The objective of this final master's project is to study the behavior of the zeolite Si-STW in the separation of mixtures of these hydrocarbons and compare it with the zeolite Si-MFI.

For this, the chromatography technique will be used using columns containing zeolite (STW or MFI) and mixtures of the corresponding hydrocarbons of the C6-C7 fractions to be separated shall be injected.

1 INTRODUCCIÓN

El transporte es una parte esencial de la sociedad moderna ya que ocupa entre un 20 – 30 % del gasto energético mundial. Hoy en día, cerca del 95% de la energía usada para el transporte es suministrada por los combustibles que se obtienen de los procesos del refinado del petróleo. Dentro de ese porcentaje, alrededor del 40% se corresponde al consumo de gasolina¹⁻³. La obtención industrial de la gasolina y su composición puede ser mejorada con el uso de materiales zeolíticos mediante procesos de separación de hidrocarburos como veremos a continuación.

1.1 LA GASOLINA

La gasolina es una mezcla líquida de hidrocarburos que contiene fracciones de hidrocarburos formados por cadenas de 4 a 12 átomos de carbono^{4,5} (en este trabajo, dependiendo del número de átomos de carbono que conforman las cadenas moleculares, dichos componentes se nombrarán como C4 para moléculas de 4 átomos de carbono, C5 para moléculas de 5 átomos de carbono, C6 para moléculas de 6 átomos de carbono y C7 para moléculas con 7 átomos de carbono). La gasolina se obtiene de la destilación fraccionada de crudo a temperaturas que van desde los 40 °C hasta los 200 °C. En este rango de temperaturas se encuentra el punto de ebullición de los principales componentes de la gasolina como son hidrocarburos aromáticos, parafinas y olefinas³. Esta composición estándar de una muestra de gasolina se puede obtener mediante análisis por métodos estandarizados de instituciones como la *American Society for testing of Materials*, ASTM International. Unos de estos estándares son el Análisis detallado de hidrocarburos (DHA, siglas en inglés de Detailed Hydrocarbon Analysis) y el método PIONA Distribution (distribución PIONA, por sus siglas en inglés de Paraffins, *Isoparaffns*, *Oleffins*, *Naphtenes*, *Aromatics*)².

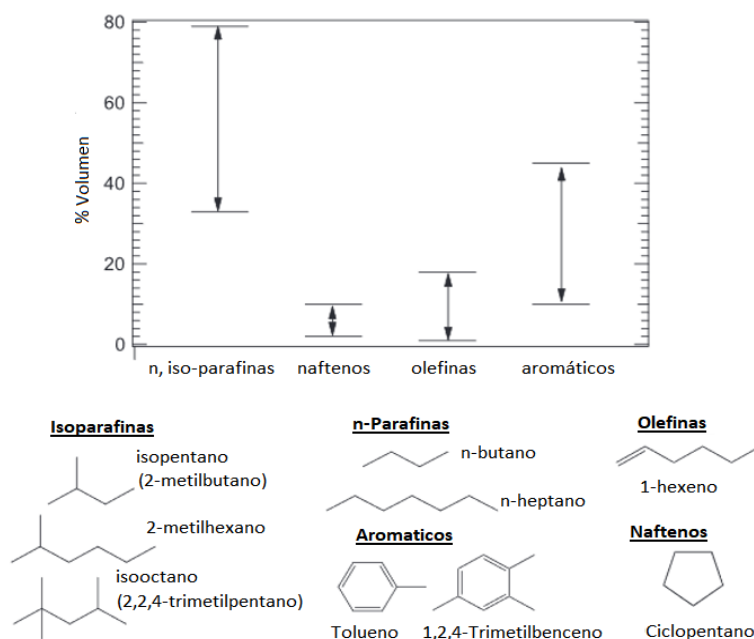


Figura 1. Composición de una muestra de gasolina²

En la figura 1, se muestra la composición resultante de una gasolina analizada por el método DHA y se verifica que el componente mayoritario son las parafinas (hidrocarburos de tamaño variable compuestos por átomos de carbono e hidrógeno) tanto de cadena lineal (n-parafinas) como las de cadena monorramificada y multirramificadas (isoparafinas). Otros componentes son los compuestos aromáticos ramificados, olefinas en menor concentración y finalmente naftenos, también en pequeñas proporciones.

La calidad de una gasolina y su eficiencia energética se puede determinar por su número de octano, ON. Dicho parámetro, que es el promedio entre el valor de RON y MON determinados por los estándares ASTM 2699 y ASTM 2770 respectivamente⁶, proporciona información sobre la calidad de esta, siendo lo más adecuado valores de octanaje cercanos a 100⁷. Como se muestra más adelante, los parámetros RON y MON de algunos componentes son cercanos a 100 (tabla 2).

1.2 PROCESO DE REFINADO DE LA GASOLINA. IMPORTANCIA DE LA COMPOSICIÓN.

La gasolina es uno de los productos finales del proceso de refinado del petróleo para la producción de combustibles. En este proceso una corriente bruta de crudo entra como materia prima, la cual está formada por compuestos moleculares de gran tamaño (>C20) sometiéndose a procesos de separación por destilación debido a diferencias de temperatura⁸. Posteriormente, esas fracciones se someten a procesos de transformación fisicoquímica para la obtención de los diferentes productos, tal y como se puede observar en la siguiente figura.

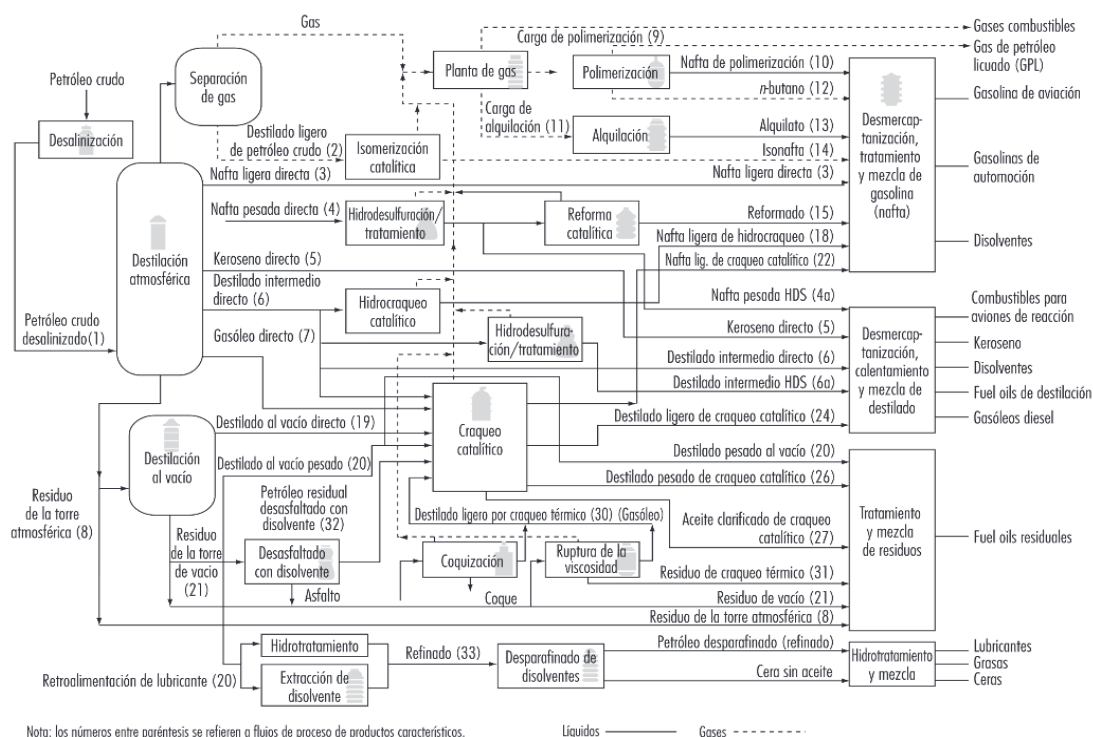


Figura 2. Esquema del proceso de refinado del petróleo⁹.

En la *figura 2*, se muestra un esquema de las diferentes etapas del proceso de refinado de petróleo, siendo las etapas de separación de hidrocarburos de las más importantes del proceso, donde los componentes se separan en fracciones según el producto a obtener. Algunas de las fracciones requieren etapas previas para llegar a formar parte de los combustibles, incluida la gasolina. Estas fracciones que no pasan directamente a formar parte de la gasolina se aprovechan para un posterior enriquecimiento de esta, ya que pueden ser recirculadas hacia etapas en las que se someten a procesos de transformación, tales como (*figura 2*) craqueo catalítico, isomerización, alquilación de cadenas poco voluminosas. Así, se obtienen componentes (en el caso de las parafinas) de mayor tamaño y volumen molecular haciendo que se incremente el valor del número de octano (ON) final. También es necesario separar aquellas sustancias que pueden actuar como contaminantes, tales como, el benceno (efecto cancerígeno), componentes oxigenados (metil t-butileter, MTBE; etil t-butileter, ETBE), componentes sulfurados y otros contaminantes como metales pesados, que pueden llegar a formar parte de la composición final y que se pueden liberar al medio ambiente. La *Californian Air Resources Board (CARB)* ha desarrollado un estudio en el que se mide la reactividad de estos compuestos de hidrocarburos no deseados al ser liberados al medio ambiente⁵. El parámetro MIR (siglas en inglés de *Maximun Incremental Reactivity*) permite estudiar la reacción de estas sustancias al ser liberadas en el ambiente, cuando se produce la combustión de gasolina en el motor, y que pueden favorecer la producción de ozono por reacciones fotoquímicas, el cual es un contaminante para la salud¹⁰.

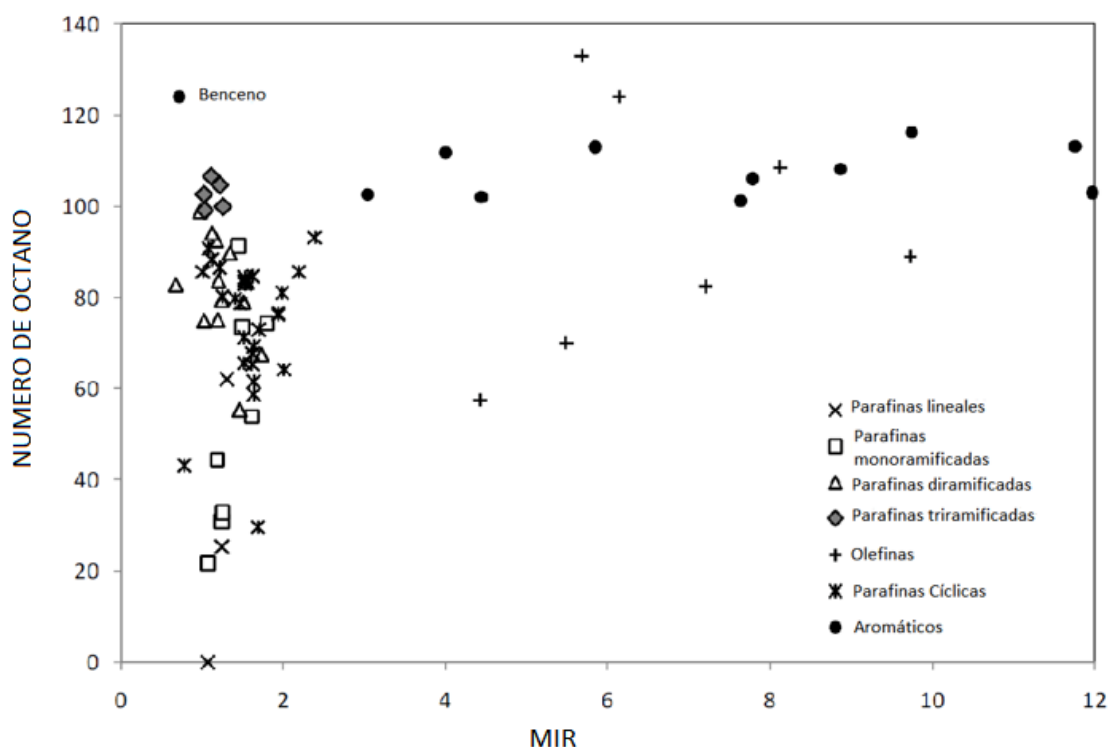


Figura 3. Relación ON y valor de MIR de varios componentes⁵.

La *figura 3*, se muestra la relación existente entre el parámetro MIR y el número de octano entre los compuestos que se obtiene en el refinado del petróleo para la producción de gasolina. La variedad de hidrocarburos resultantes con diferentes propiedades fisicoquímicas refleja la importancia de las etapas de separación en el proceso de refinado para obtener

gasolina. Así, aquellos hidrocarburos que pueden emplearse en la composición final, como las parafinas lineales, ramificadas y cíclicas que presentan un valor del parámetro MIR bajo, pero un elevado valor de ON se llevarán hacia etapas como nafta ligera directa (*figura 2*). Por otro lado, hidrocarburos como aromáticos, olefinas y otros que presentan un elevado valor del número de octano, pero tienen un elevado valor del parámetro MIR (cuya presencia en la composición final podría resultar positivo a nivel energético, pero tendría efectos negativos en cuanto a bienestar medioambiental y de la salud) se recircularán hacia otras etapas en las que se puedan aprovechar para diferentes fines.

Como se ha mencionado anteriormente, la separación de hidrocarburos (como es la destilación atmosférica) en el proceso de refinado de crudo es fundamental para obtener combustibles de elevada eficiencia energética y que resulten idóneos para su uso cotidiano y medioambiental. Siendo estas etapas fundamentales, también son las más costosas de todo el proceso de producción¹¹, ya que la separación por destilación conlleva el empleo de grandes cantidades de energía para alcanzar temperaturas que permitan separar las diferentes fracciones de hidrocarburos del crudo. Según evaluaciones recientes¹², los costes que supone llevar a cabo la etapa de destilación atmosférica indican que la energía consumida a nivel mundial para esa etapa era cercana al total de energía consumida en el Reino Unido en un año. Otro proceso de separación es el de mezclas de componentes de diferente naturaleza química como son las olefinas y parafinas ligeras que se realiza mediante un proceso llamado destilación criogénica, donde para separar estos compuestos se requieren temperaturas muy bajas y presiones elevadas (temperaturas de hasta -160°C y presiones superiores a 20 bares) lo cual supone un consumo energético similar al consumo anual de Singapur^{12,13}.

Es en este punto donde la investigación se centra en la búsqueda de alternativas para hacer que los procesos de separación de hidrocarburos para la obtención de gasolina (entre otros productos) sean más eficientes, tanto en niveles de producción como en niveles de rentabilidad económica. Diversos estudios se centran en realizar esas separaciones empleando materiales que hacen el papel de adsorbentes selectivos, como pueden ser carbones activados, compuestos organometálicos ligados a soportes porosos (metal-organic frameworks, MOF's) y zeolitas, entre otros. La separación se produce atendiendo a diferentes propiedades como forma y tamaños moleculares, momento dipolar y polarizabilidad y otras propiedades cinéticas, es decir, se trata de procesos de adsorción que no conlleven reacciones químicas, y que son objeto de este estudio. A continuación, se detallan las características más relevantes de las zeolitas, que son los materiales empleados en este trabajo.

1.3 ZEOLITAS.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos que están formadas por tetraedros [TO₄] de sílice (en algunos casos, T puede ser Si o Al) los cuales forman uniones entre los vértices compartiendo átomos de oxígeno. Esos tetraedros se encuentran perfectamente ordenados formando redes de poros definidas. La composición química de una zeolita se puede describir como $M_x [SiO_2]_y [AlO_2]_z \cdot bH_2O$ donde: **[M]** representa a un metal; **[x]** se corresponde al número de iones metálicos; **[y]** muestra el número de unidades de sílice; **[z]** muestra el número de unidades alúmina y **[b]** indica el número de moléculas de agua asociada a una celda unidad de la estructura¹⁴. Como ya se ha mencionado, las zeolitas se pueden utilizar como adsorbentes y tamices moleculares ya que su estructura forma una red definida

de poros en su interior que permite discriminar y separar moléculas según el diámetro o tamaño que poseen o por su capacidad de adherir moléculas sobre su superficie. Una manera de clasificar las zeolitas es según el tamaño de poro y en la *figura 4*, se muestran 3 tipos según el número de átomos T en su apertura (8-ring si la entrada de poro está formada por 8 tetraedros, 10-ring si está formado por 10 tetraedros y 12-ring si está formado por 12 tetraedros). :

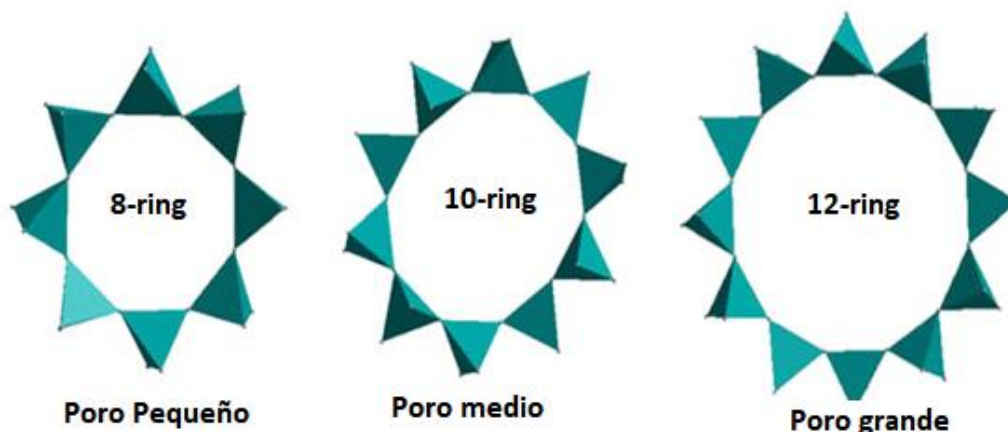


Figura 4. Clasificación de zeolitas según su apertura de poro¹⁴.

A nivel industrial, una de las más empleadas es la zeolita 5A (tamaño de poro de 5Å), cuyas características estructurales le dotan de unas propiedades muy útiles para diferentes tipos de separaciones como pueden ser separaciones selectivas entre parafinas y olefinas pequeñas (C3, C4), o separaciones que se lleva a cabo debido a la presencia de cationes metálicos (Ca²⁺) en su estructura que favorece este proceso¹⁵, o separaciones entre compuestos de hidrocarburos lineales y ramificados.

El uso de materiales zeolíticos en los procesos de refinería para obtener combustibles como la gasolina se encuentra en constante crecimiento ya que mueve grandes cantidades de dinero en los diferentes mercados, tanto para etapas de separación como para etapas de transformación^{16,17}. La presencia de elementos como pueden ser metales en la estructura de las zeolitas para el proceso de separación hace que este se encarezca ya que, por ejemplo, los metales nobles otorgan un elevado poder catalítico para procesos de isomerización de parafinas, alquilaciones sobre moléculas pequeñas, pero a la vez el coste de adquirir estos incrementa el coste de producción¹⁸.

Diferentes autores han realizado comparativas empleando materiales zeolíticos con elevada relación de sílice y distinta estructura de modo que se modifican propiedades como el tamaño de poro, factor muy importante para discriminar moléculas. Por ejemplo, zeolitas como mordenita, ZSM-22, Zeolita Y, y ZSM-5 se han estudiado en diferentes tipos de separaciones. Entre los autores a destacar se encuentran Huddersman y Klimczyk¹⁹ que estudian la separación de 2,3-dimetilbutano y 2-metilheptano con mordenita y zeolita beta. La separación de octano, isooctano y hexano con una membrana de Silicalita-1, fue estudiado, por Funke et al²⁰. Estos solo son unos ejemplos de separaciones de hidrocarburos donde se emplean zeolitas cuya composición estructural les permite la discriminación por su estructura atómica entre hidrocarburos con diferente grado de ramificación. Como se ha comentado

anteriormente, las zeolitas se pueden clasificar según el tamaño de la apertura de poro que pueda ofrecer su estructura siendo esta la que determina la difusión que tengan los hidrocarburos al atravesar lechos que contengan estos adsorbentes.

La zeolita ZSM-5, MFI o Silicalita, es una zeolita con una estructura cuya apertura de poro está formada por 10-ring y con una serie de canales que se intersectan y que poseen un diámetro de poro de alrededor de 5,1 – 5,5 Å. En la figura 5, se muestra una representación de cómo se disponen los canales interestructurales vistos desde diferentes planos del espacio. Denayer et al. emplearon ZSM-5 en sus estudios^{23,24} para determinar la capacidad de separar parafinas lineales de ramificadas que puedan contribuir a la mejora en la calidad de la gasolina.

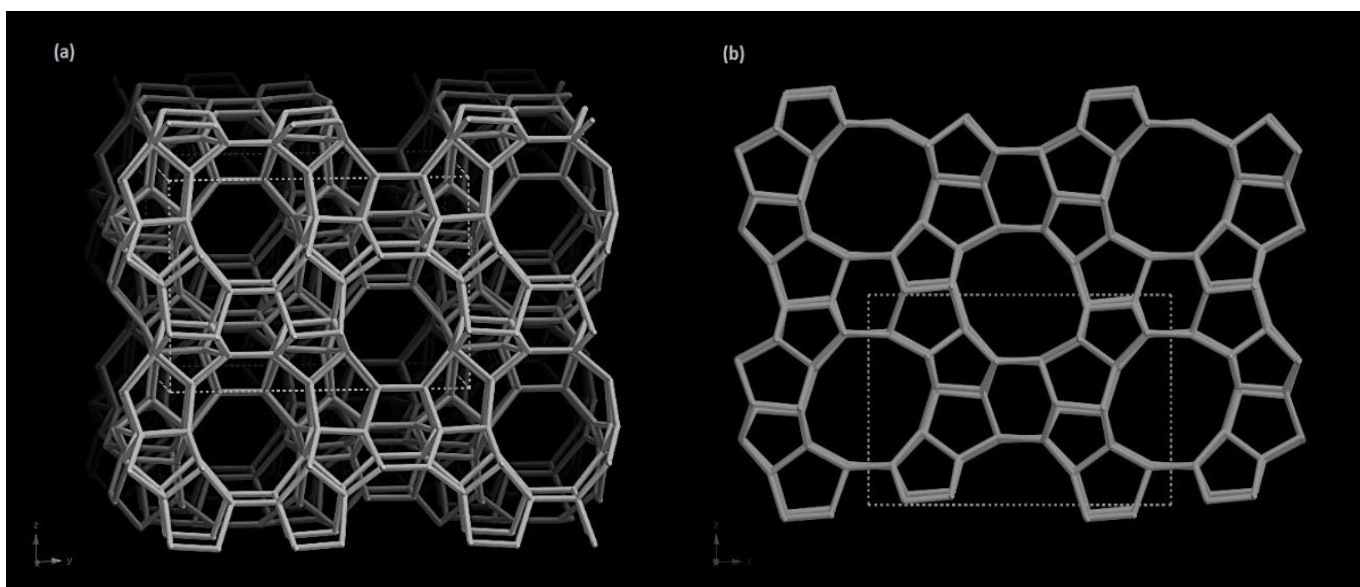


Figura 5. Estructura de la zeolita ZSM-5 (MFI) **(a)** proyección vista desde el plano 100^{21} , **(b)** proyección desde el plano 010^{22}

Otro material zeolítico alternativo a esta separación lo describe Pérez-Botella et al⁷, en concreto la zeolita Si-STW, que presenta una buena capacidad de separación de isómeros de parafinas. Se trata de una zeolita que posee canales quirales con aperturas de poro de 10-ring que puede favorecer su capacidad de separación por diferencia de volumen o tamaño de moléculas con un diámetro molecular de alrededor de 5,6 Å²⁵. La zeolita Si-STW (de aquí en adelante se nombrará como STW) se presenta como un material para tener en cuenta a la hora de realizar la separación de parafinas lineales de monorramificadas y dirramificadas con los que se puede optimizar el ON de la gasolina.

En las imágenes siguientes se puede observar la estructura de la zeolita STW vista desde diferentes planos del espacio.

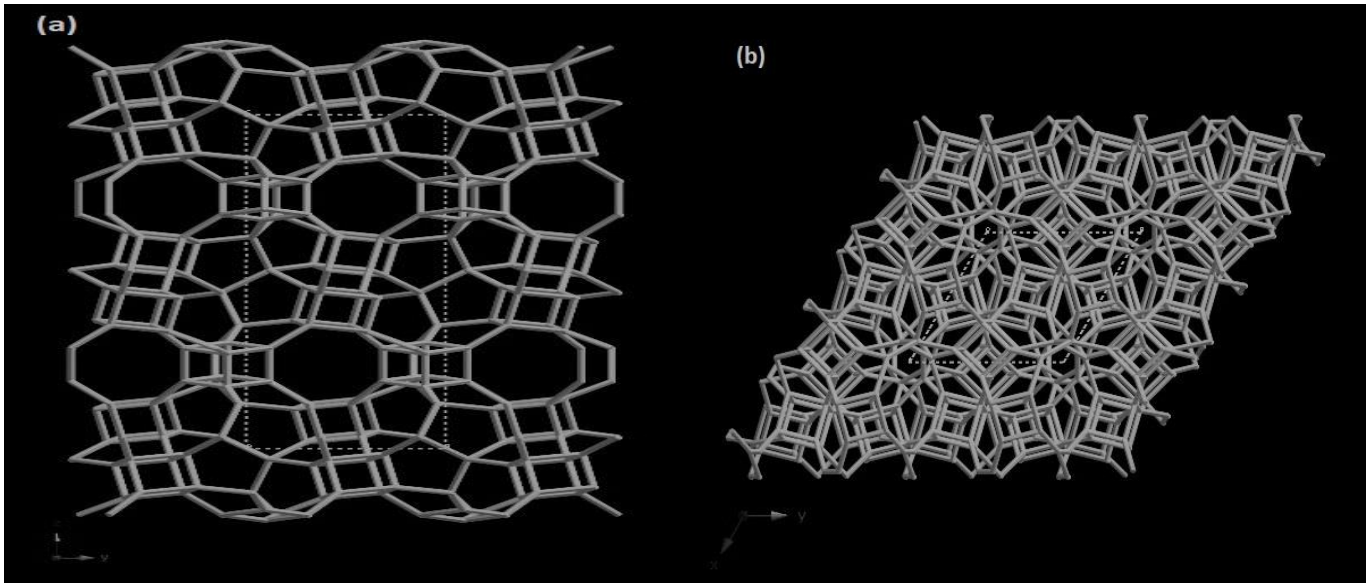


Figura 6. Estructura de la zeolita STW (a) proyección desde el plano 100^{25} ; (b) proyección desde el plano 001^{26} .

Pérez-Botella et al⁷. estudia mediante simulaciones computacionales (Montecarlo y de dinámica molecular) la capacidad de separación de la zeolita Si-STW entre dichas parafinas ramificadas y parafinas lineales de las fracciones C5, C6 y C7.

Las zeolitas ZSM-5 y STW que se emplean en este trabajo tienen una elevada relación Si/Al, prácticamente de sílice pura y, por tanto, presentan propiedades hidrofóbicas y mayor afinidad hacia hidrocarburos, así como elevada estabilidad térmica. Además, las condiciones experimentales se determinan previamente al estudio de la separación de las parafinas en ambas zeolitas.

Para este trabajo, se estudia la separación molecular de parafinas lineales y parafinas ramificadas de la fracción C6 como son: n-hexano (parafina lineal), 2-metilhexano (parafina monorramificada), 2,2-metilbutano y 2,3-dimetilbutano (parafinas dirramificadas), y de la fracción de C7: n-heptano (parafina lineal), 3-metilhexano (parafina monorramificada), 2,3-dimetilpentano y 2,4-dimetilpentano (parafinas dirramificadas), sobre columnas de relleno sólido en cromatografía de gases, donde se inyecta diferentes volúmenes de parafinas de C6 y C7 de componentes puros y en mezclas. Se han utilizado columnas con relleno compacto de zeolitas de ZSM-5 y, especialmente, sobre STW como material zeolítico alternativo. Además, se estudian las condiciones y los parámetros que otorgan mejores resultados en cuanto a la separación teniendo en cuenta los tiempos de retención, t_R (s), que presentan cada componente en solitario y en las mezclas.

La adsorción que se produce se estudia a partir de la constante de Henry, la cual está relacionada con la constante de reparto entre fase sólida (zeolita) y la fase móvil (corriente gaseosa), aportando información de la energía de adsorción que se produce entre los componentes que viajan en la fase móvil sobre la superficie de la fase sólida. El cálculo de esta constante se detallará más adelante en el apartado de materiales y métodos.

La continua mejora en los procesos para la obtención de combustibles como la gasolina depende tanto de la eficiencia y eficacia de las etapas de producción como de la separación de los hidrocarburos que forman la gasolina, pudiendo hacer posible su posterior enriquecimiento mediante el aprovechamiento de componentes de hidrocarburos que puedan ser sometidos a etapas o procesos de transformación como isomerización, hidroisomerización, craqueo catalítico, alquilación de los mismos para obtener componentes con un mayor número de octano. Utilizar alternativas como materiales porosos como es el caso de las zeolitas, en concreto, zeolitas de composición puramente silíceas y que puedan favorecer la separación de fracciones de componentes de nafta ligera hace que el procedimiento pudiera ser más eficiente.

Los procesos que se realizan actualmente para separar las fracciones de nafta ligera en el refinado del petróleo para obtener gasolina con una composición que presente elevado octanaje son efectivos pero costosos. Por tanto, encontrar e implementar alternativas como el uso de materiales adsorbentes es fundamental para que estos procesos sean sostenibles en el futuro. Durante el presente Máster se presentan diferentes conceptos y estrategias que puedan ayudar al estudio de diferentes alternativas basadas en el empleo de zeolitas dentro de este campo.

2 OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo se centran en el estudio de la separación de hidrocarburos ligeros, en concreto, la separación de parafinas lineales de ramificadas empleando las zeolitas de poro medio ZSM-5 y STW. La finalidad es buscar alternativas más sostenibles a los procesos que se realizan actualmente en la separación de las fracciones de nafta ligera en el refino del petróleo para obtener gasolina de alto octanaje que, aunque son efectivos, resultan muy costosos.

Para ello, se prepararán y caracterizarán las zeolitas y se estudiarán en la separación de isómeros de la fracción C6 (n-hexano, 2-metilpentano, 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano) y de la fracción C7 (n-heptano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano y 2,4-dimetilpentano) empleando columnas de cromatografía de gases rellenas de las zeolitas mediante inyecciones manuales (pulsos cromatográficos). La determinación de los parámetros experimentales derivados de los experimentos permitirá evaluar la habilidad de las zeolitas para llevar a cabo las separaciones planteadas.

En concreto, los objetivos del presente trabajo se resumen a continuación:

- I. Estudio de la separación de parafinas lineales y ramificadas de las fracciones C6 y C7 utilizando zeolitas Si-ZSM-5 (MFI) y Si-STW como relleno de columnas compactas en cromatografía de gases.
- II. Determinación de valores de constante de Henry (K') de cada uno de los componentes puros y en mezcla, mediante tratamiento de datos y obtención del factor de separación ($\alpha_{i/j}$).
- III. Evaluación de la capacidad de la zeolita Si-STW como posible adsorbente para separar parafinas lineales, mono y dirramificadas.

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 ZEOLITAS

3.1.1 SINTESIS DE ZEOLITAS

La síntesis de ambas zeolitas, Si-ZSM-5 y Si-STW, se lleva a cabo en el laboratorio mediante el método de síntesis hidrotermal el cual tiene lugar en presencia de agua a temperaturas comprendidas entre 100 y 200 °C a la presión autógena del sistema. Cabe mencionar que la síntesis no forma parte práctica de este trabajo, pero a continuación, se detalla el procedimiento experimental que se lleva a cabo en el laboratorio para la obtención de ambas zeolitas las cuales utilizaremos en este trabajo como objeto del estudio de la separación de parafinas dirramificadas de las ramificadas.

3.1.1.1 Síntesis de zeolita Si-STW

La síntesis de zeolita Si-STW se basa en el procedimiento descrito por Lu et al²⁹ :

- a) Se trata de un proceso hidrotermal en medio fluorado: Se añade tetraetilortosilicato (4,17 g, 20 mmol, 98%, Aldrich).
Sobre una solución de hidróxido de SDA(OH)₂ (SDA, siglas en ingles de Structure director Agent, el cual es un dicación de imidazol), (42,00 g, 3,36 wt%, 5 mmol) y ácido fluorhídrico (50 wt%, 10 mmol), los cuales fueron mezclados y homogeneizado hasta formar un gel con la siguiente composición molar: SiO₂: 0.25 SDA(OH)₂: 0.5 HF: 4 H₂O.
- b) La mezcla fue distribuida en autoclaves de acero inoxidable y se calentó a 175 °C durante 7 días manteniendo agitación continua (60rpm).
- c) Los autoclaves se enfrían y el sólido fue recuperado por filtración, se sometió a lavados con agua desionizada y se secó a 100 °C.
- d) La zeolita se calcinó en atmósfera de aire a 550 °C durante 5 horas con el objetivo de eliminar moléculas orgánicas que puedan estar ocluidas en la estructura.

3.1.1.2 Síntesis de zeolita Si-MFI / ZSM-5

La síntesis de zeolita MFI de composición puramente silíceo se llevó a cabo trabajando en medio básico, tal y como figura en el procedimiento llevado a cabo por Kitamura et. al³⁰. Para este proceso:

- a) Se utilizó tetrahidrosilicato (98%, distribuido por Merck) que se hidrolizó en presencia de hidróxido de tetrapropilamonio (1M en agua, Aldrich), etanol (99,5%, distribuido por Aldrich) y agua.
- b) La mezcla fue homogeneizada en ese orden con el fin de obtener un gel que tuviese la composición molar: SiO₂: 9,7 EtOH : 0.25 TPABr : 24 H₂O.

- c) El gel se distribuyó en autoclaves de acero inoxidable con revestimiento de teflón y calentados a 150 °C durante tres días en condiciones estáticas.
- d) Los autoclaves se enfrían y la zeolita se recuperó por filtración, se realizaron lavados con agua desionizada y se procedió a secar a 100 °C.
- e) La zeolita resultante calcinó en atmósfera de aire a 550 °C por tres horas con el fin de eliminar las posibles moléculas orgánicas que puedan estar ocluidas en el interior de su estructura.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

Los patrones de difracción de rayos X en polvo (PXRD, siglas en inglés de Powder X-Ray Diffraction) fueron recogidos usando un difractómetro Cubix PANalytical radiación CuK α (λ = 1.5406 Å) a 45 kV y 40 mA en el rango 2 θ de 4 a 40°. El análisis elemental (EA) de C, H y N se llevó a cabo en un analizador elemental Fisons EA1108 usando sulfanilamida como referencia. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) fueron obtenidas usando un microscopio Zeiss Ultra 55 con un voltaje acelerado de 1 kV. Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos fueron obtenidos en un espectrómetro Bruker AV-400 usando técnicas de giro de ángulo mágico (MAS-NMR) a temperatura ambiente. Los dispositivos volumétricos Micromeritics ASAP2020 y 2420 fueron usados para medir adsorción de N₂ gas (77 K) y calculando las áreas superficiales BET y volúmenes de microporo de las muestras activadas a 400 °C en vacío.

3.1.2.1 Caracterización de la zeolita de Si-STW

El patrón de XRD de la muestra calcinada de zeolita de Si-STW confirma la pureza de la estructura de zeolita (STW) y su alta cristalinidad

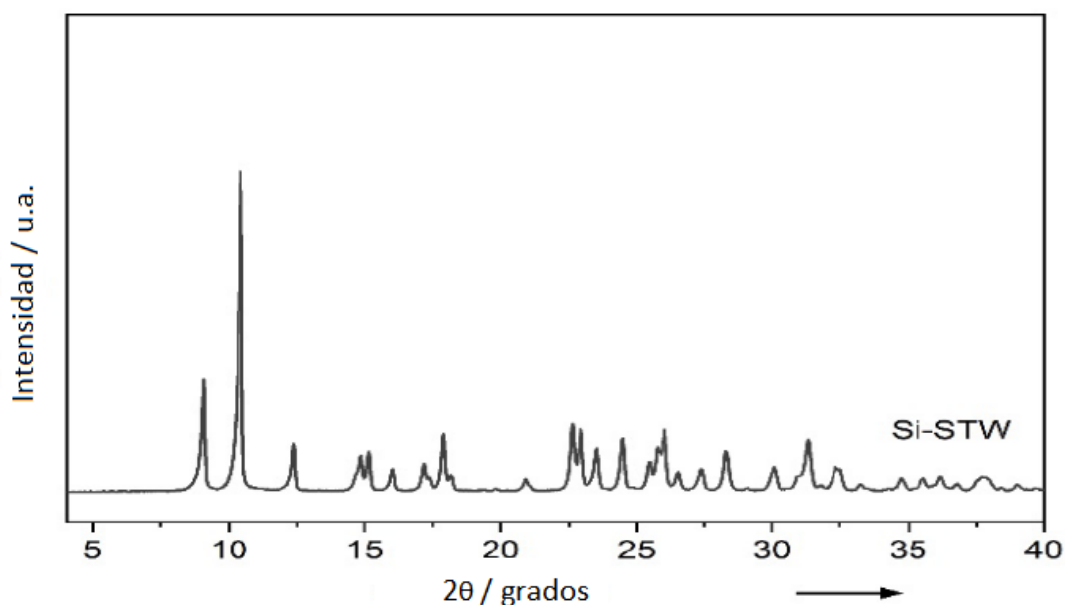


Figura 7. Patrón de XRD de la zeolita Si-STW calcinada

En las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observa la morfología y el tamaño de los cristales de la zeolita Si-STW, compuesta por cristales de tamaño comprendido entre 0,5 y 5 μm .

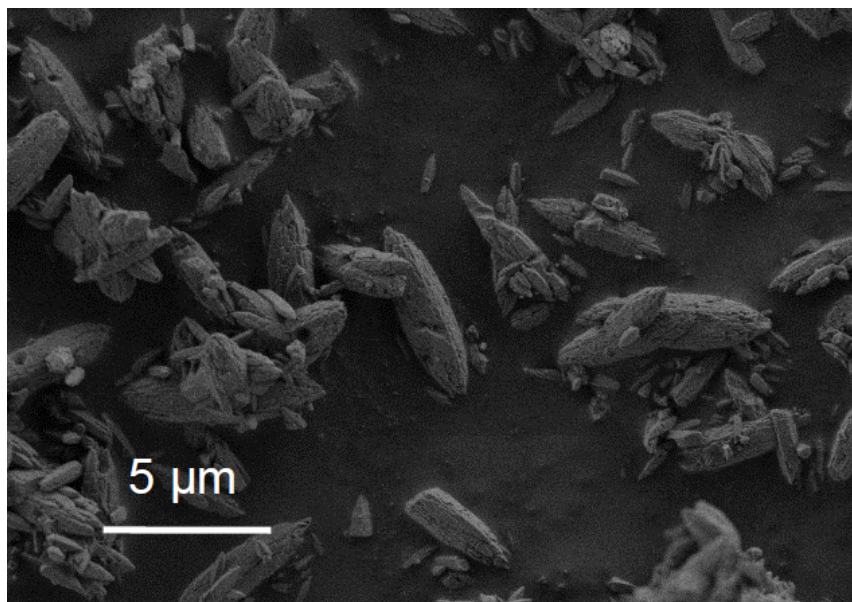


Figura 8. Imagen FE-SEM de Si-STW

Las propiedades texturales de la zeolita Si-STW fueron determinadas por la isoterma de adsorción medida a 77 K (figura 16). El área superficial y los valores de volumen de microporo fueron obtenidos por unos modelos BET y t-plot, los resultados fueron $630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $0.24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, respectivamente.

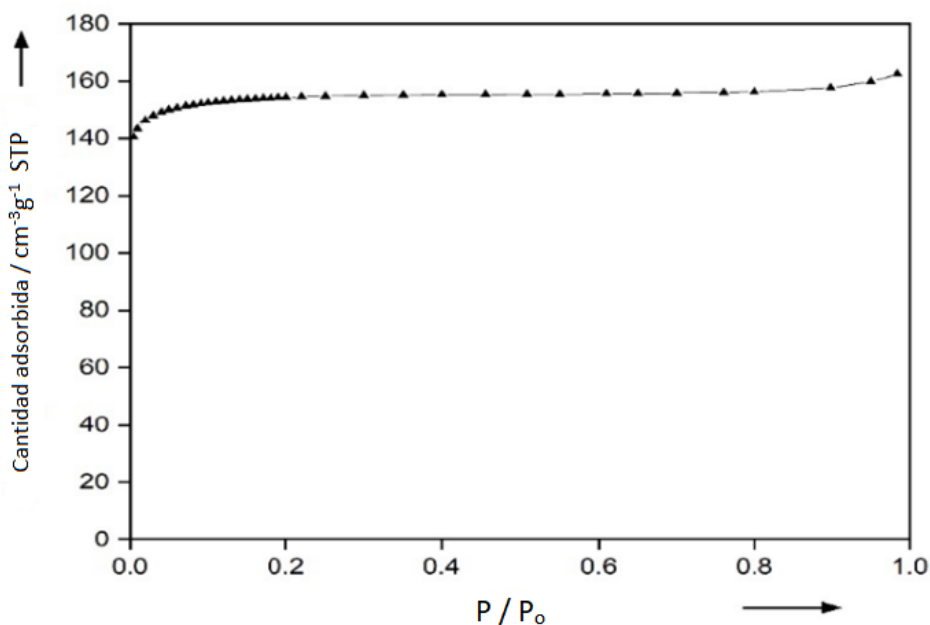


Figura 9. Isotherma de adsorción de la zeolita Si-STW calcinada.

El espectro de ^{29}Si MAS-NMR muestra diferentes resonancias asignadas a Si en unidades dobles de cuatro anillos (D4R) y 3 señales en el rango típico de especies de $\text{Si}(\text{OSi}_4)$

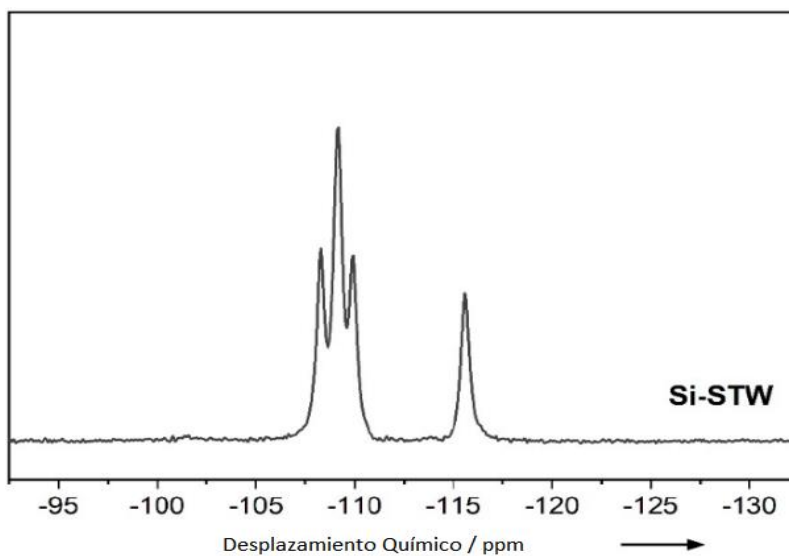


Figura 10. Espectro de ^{29}Si -MAS NMR de la zeolita Si-STW calcinada.

3.1.2.2 Caracterización de la zeolita Si-MFI

El patrón de XRD de la zeolita Si-MFI calcinada confirma la alta cristalinidad de la muestra.

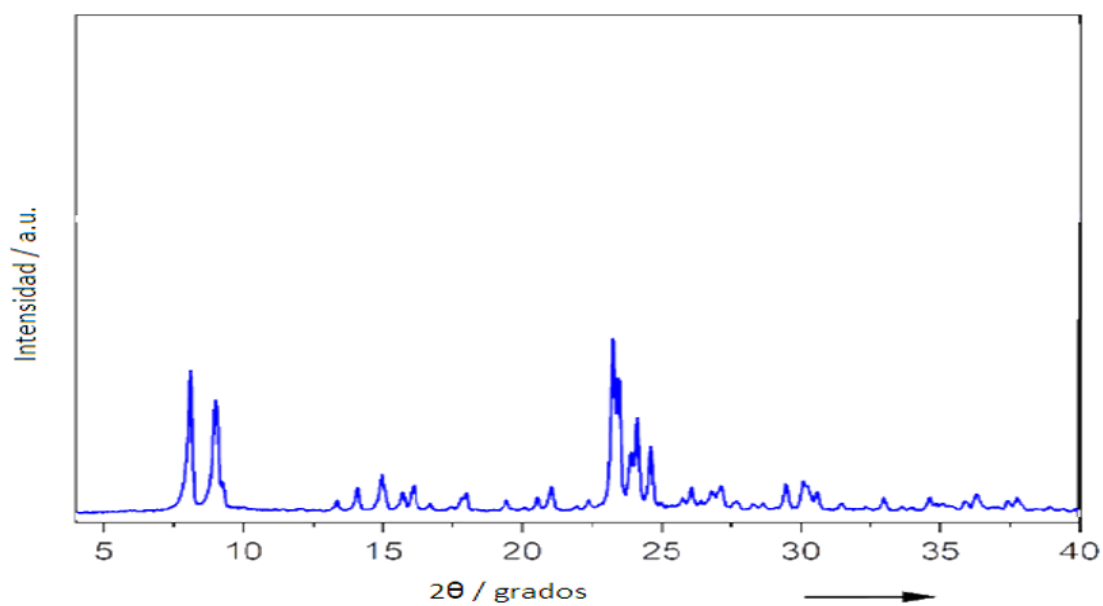


Figura 11. Patrones de XDR de Si-MFI calcinada.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran el tamaño de cristal de la zeolita Si-MFI que resulta ser inferior al de la zeolita Si-STW, por debajo de 0,5 μm .

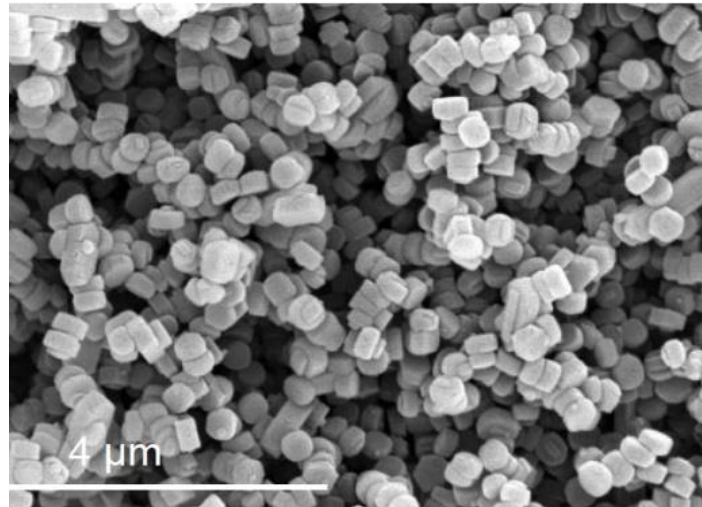


Figura 12. Imagen SEM de zeolita Si-MFI.

Los valores de área superficial y volumen de microporo fueron obtenidos aplicando modelos de BET y t-plot. La muestra presenta una área superficial BET de $451 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volumen de microporo t-plot de $0,18 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. El volumen de microporo confirma la alta cristalinidad de la muestra.

Posteriormente, la muestra de Si-MFI también se caracterizó por espectroscopía de ^{29}Si MAS-NMR de estado sólido. La señal correspondiente a sitios Q4 son anchas y no se observa resolución en las diferentes posiciones cristalográficas observadas. Además, una señal a -103 ppm debido a los sitios de Si Q3 se aprecia claramente en el espectro, confirmando la presencia de defectos de conectividad estructural como grupos silanol. Estos resultados se corresponden con datos publicados para materiales de zeolita de sílice pura sintetizados en medio básico.

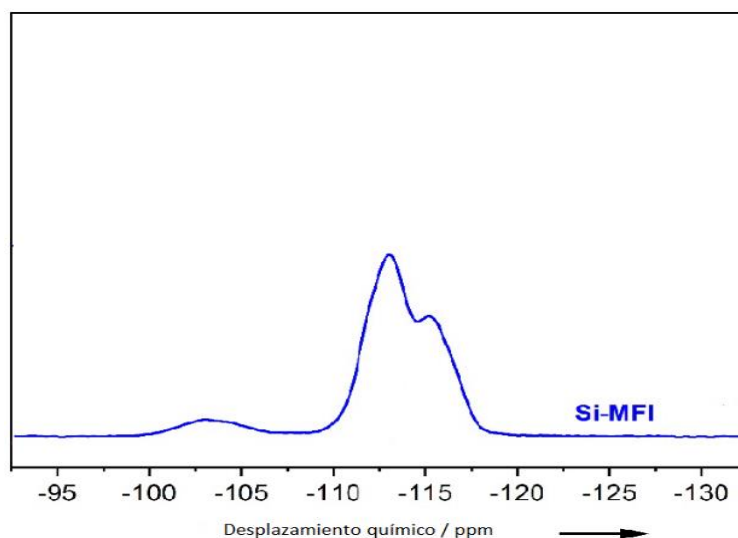


Figura 13. Espectro ^{29}Si -MAS RMN de zeolita Si-MFI.

Los resultados de la caracterización de ambas zeolitas se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Resultados de caracterización del estudio de muestras de Si-STW y Si-MFI.

MUESTRA	Área Superficial BET (m ² /g)	Vol. Microporo (cm ³ /g)	Tamaño de cristal aprox. (µm)
Si-STW	630	0,24	0,5-5
Si-MFI	451	0,18	0,5

3.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE HIDROCARBUROS.

Se preparan muestras líquidas a partir de componentes puros de isómeros de C6 y C7, los cuales presentan una pureza superior al 99%. Dichos componentes son:

Isómeros C6:

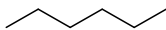
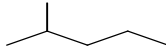
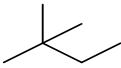
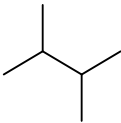
- n-hexano, [nC6]
- 2-metilpentano, [2MP]
- 2,2-dimetilbutano, [22DMB]
- 2,3-dimetilbutano, [23DMB]

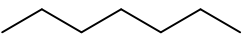
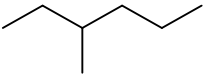
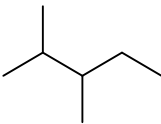
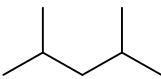
Isómeros C7:

- n-Heptano, [nC7]
- 3-metilhexano, [3MH]
- 2,3-dimetilpentano, [23DMP]
- 2,4-dimetilpentano, [24DMP]

Algunas de las propiedades termodinámicas de estos componentes se muestran en la tabla 2:

Tabla 2. Propiedades estructurales de parafinas de C6 y C7²⁸.

	NOMBRE	T. DE FUSIÓN (°C)	T. DE EBULLICIÓN (°C)	PARÁMETRO CINÉTICO	RON	MON
C6	n-hexano 	-95,348	68,74	4,5	24,8	26
	2-metilpentano 	-153,67	60,27	5,930	73,4	73.5
	2,2-dimetilbutano 	-99,87	49,74	6,178	91,8	93,4
	2,3-dimetilbutano 	-128,54	57,988	6,185	104,3	94,2

C7	n-heptano 	-90,61	98,43	4,5	0	0
	3-metilhexano 		91,85	5,918	52	55
	2,3-dimetilpentano 		89,784	6,212	91,1	88,5
	2,4-dimetilpentano 	-119,24	80,5	5,837	83,1	83,8

3.2.1 PREPARACION DE MUESTRAS DE COMPONENTES PUROS

Para preparar las muestras, se toma 1 ml de cada uno de los componentes puros y se depositan en un frasco de plástico cerrado. Posteriormente se transvasa cada uno de los productos puros a viales de vidrio. Se repite para cada uno de los componentes tanto de C6 como de C7.

3.2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE MEZCLA DE COMPONENTES

Para preparar estas muestras se utiliza una balanza analítica para poder mezclar los productos de manera equimolar. La mezcla A tanto para C₆ y C₇ está formada por 3 isómeros mientras que la mezcla B estará formada por 4. A continuación, se describe la composición de la mezcla:

Tabla 3. Mezclas de isómeros empleados en este trabajo.

Mezcla de componentes			
Mezcla A		Mezcla B	
Isómeros C6	Isómeros C7	Isómeros C6	Isómeros C7
n-hexano	n-heptano	n-hexano	n-heptano
2-metilpentano	3-metilhexano	2-metilpentano	3-metilhexano
2,2-dimetilbutano	2,2-dimetilpentano	2,2-dimetilbutano	2,2-dimetilpentano
		2,3-dimetilbutano	2,3-dimetilpentano

La preparación de mezclas A y B se realiza de la siguiente manera:

- En un frasco de plástico con tapón se va añadiendo una cantidad de cada isómero tanto de C6 como de C7, de 0,33 g de cada componente para la mezcla A, y de 0,25 g de componente para la mezcla B.
- Una vez pesadas correctamente, se vierten en viales de vidrio cerrados herméticamente con tapón de septum de goma.

Los distintos viales contienen tanto los componentes tanto puros como las mezclas los cuales se inyectarán en el cromatógrafo para obtener tiempos de retención sobre cada columna de relleno.

3.3 MÉTODO DE ANALISIS

3.3.1 PREPARACIÓN DEL EQUIPO. PUESTA A PUNTO Y DETERMINACIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.

La cromatografía de gases es un método de separación de componentes que puedan estar presentes en una muestra gaseosa compleja. La fase móvil que se emplea en este estudio se corresponde a Helio gaseoso que arrastra los componentes desde que se introduce en el inyector, moviéndose a través del sistema hasta llegar al detector FID sin llegar a interaccionar con los analitos, siendo el gas portador más adecuado para este tipo de detector (ver figura 14). Ante la gran variedad de sistemas de detección que hay, se elige un detector FID ya que cumple con una serie de características (sensibilidad y fiabilidad, entre otros)³¹ y permite que se obtengan iones a partir de compuestos orgánicos que puedan conducir la electricidad a través de la llama que genera la mezcla de hidrógeno y aire, obteniendo señales a partir de las muestras de n-parafinas e i-parafinas con las que se trabaja. Técnicamente, es un detector más sensible a la masa que a la concentración y también es un detector que es insensible a gases no combustibles como H₂O, CO₂, SO₂ y NO_x.³¹⁻³³

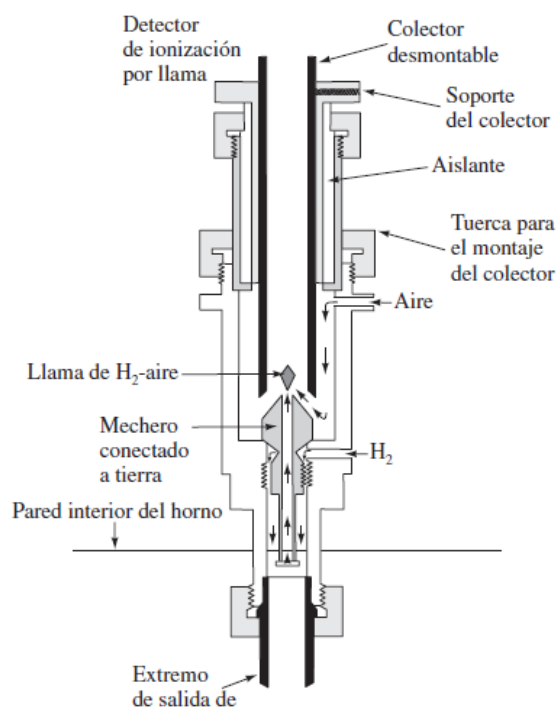


Figura 14. Detector de ionización en llama, FID (cortesía de Agilent Technologies)

La técnica que se va a emplear en este trabajo es la cromatografía de pulsos donde la inyección de la muestra en el cromatógrafo se realiza de forma manual, además, ha de ser rápida para evitar el ensanchamiento de las bandas evitando pérdidas de resolución de la señal. Al ser un trabajo experimental orientado a un análisis cualitativo, no se utiliza ningún sistema complejo para determinar la concentración de la muestra. Se utiliza una jeringa de 10 μ L con la que se introduce la muestra al cromatógrafo.

Las columnas son compactas con relleno de zeolita ZSM-5 y STW que mediante un sistema que se detalla más adelante, están conectadas en el interior de un horno termostatzado en el que se regulará la temperatura y otros parámetros para obtener resultados óptimos.

Para la realización de este trabajo, se utiliza un equipo de cromatografía de *gases Varian Star GC 3400*, el cual lleva instalado un detector FID, un inyector que lleva asociado una división de Split. Todo ello, junto a un horno termostatzado que puede soportar temperaturas no superiores a 400 °C. Para visualizar los resultados que se obtienen del detector, el cromatógrafo está conectado a un hardware de Interfase Star 800 MIB, conectado con un cable Ethernet, mostrándolos en un equipo de PC. El software que almacena y muestra la respuesta como un cromatograma en el ordenador es Star Workstation Tool³⁴.

Para comenzar, se presta especial atención a un estudio realizado por Denayer et. al¹⁵, donde utiliza columnas de diferentes zeolitas, entre ellas ZSM-5, aunque la naturaleza de la zeolita es diferente a la que se usa en este estudio (trabajamos con Silicalita de alta relación Si/Al).

3.3.2 CONSTRUCCIÓN DE COLUMNAS CROMATOGRÁFICAS

Para poder llevar a cabo este trabajo, se construyó columnas de relleno las cuales se podrían acoplar al cromatógrafo. Para ello, se utilizó tubo de acero inoxidable de 1/8 de pulgada de diámetro externo, de la siguiente manera:

- a. Se recorta dos trozos de tubo de 1/8 de pulgada con dos longitudes, una de 3,5 cm y otra de 10 cm.
- b. A cada columna se le añaden unos extremos de tuercas que posteriormente se ajustan. Se distingue extremo de entrada y salida de la columna. (Los materiales para construir, ajustar e implementar el circuito del cromatógrafo que se utilizó en este trabajo están detallados en un catálogo y manual de mantenimiento, disponible en la web de Agilent³⁴).
- c. La columna se instala en el cromatógrafo. Para evitar fugas de muestra de zeolita, en el extremo de salida de cada columna se adiciona lana de vidrio de forma que impida la salida de muestra sólida por arrastre de la corriente gaseosa de fase móvil. Se pesa la columna con fibra de vidrio para facilitar la medida de la cantidad de muestra de zeolita STW y ZSM-5 que se va a rellenar en cada columna.
- d. Las columnas se rellenan introduciendo la zeolita desde uno de los extremos (la entrada de la fase móvil) y mediante ligero golpeo, se rellena y empaqueta el materia a utilizar. Se pesa las columnas rellenas y se relaciona con el peso anterior, obteniendo la cantidad de zeolita en la columna.
- e. Al final de cada medida se identifica la columna y se guarda para un determinado uso.

Se prepara el cromatógrafo adaptando un circuito para la columna. Para disminuir el volumen muerto que pueda interferir a la hora de obtener los t_R se trabaja con un circuito similar al de la imagen:

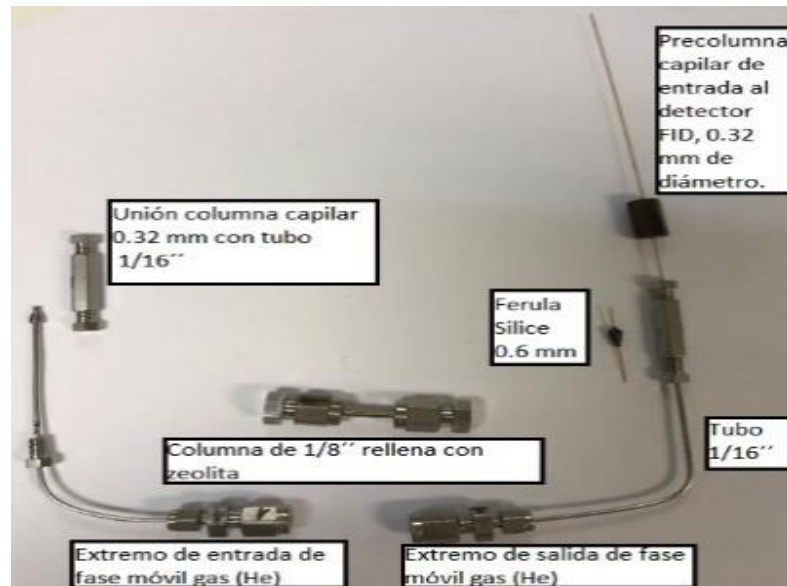


Figura 15. Circuito de columna al cromatógrafo.

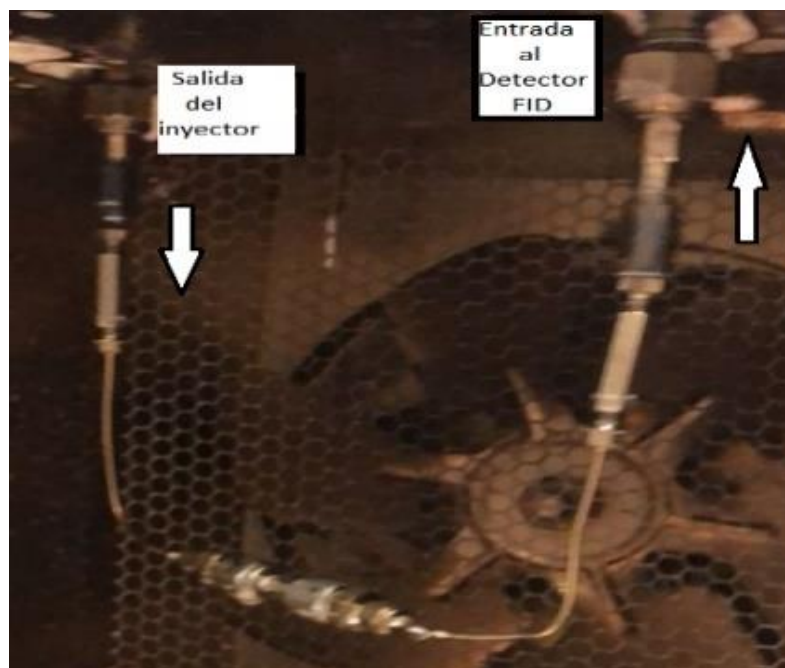


Figura 16. Conexión del circuito al inyector y al detector FID.

3.3.3 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES EN EL ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN EN COLUMNAS DE ZEOLITAS ZSM-5 Y STW.

Después, se procede a determinar los parámetros óptimos realizando inyecciones de prueba que ofrezcan cromatogramas bien definidos, tanto en los tiempos de retención, como con

buena resolución/separación para las mezclas. Los parámetros por determinar son los siguientes:

3.3.3.1 Temperatura:

Para la determinación de la temperatura tanto del inyector, como la temperatura a la que se ha de calentar la columna y la temperatura óptima del detector se realizaron inyecciones de muestras líquidas de mezclas, de esta manera se observó a que temperaturas obtuvimos una mejor separación de los picos cromatográficos. Esta temperatura se puede programar en el propio cromatógrafo.

3.3.3.2 Presión y Flujo de corriente gaseosa.

Se determina que el flujo de corriente de gas a la salida del detector sería de 10 ml/min, el cual se mide con un flujómetro electrónico Agilent ADM. De igual manera, se determinó que la corriente de salida de Split sería 100 ml/min, que de igual manera se mide con flujómetro electrónico Agilent ADM. Todo esto se regula desde el panel frontal que lleva el instrumento tanto para la corriente que se desplazará por la columna y para la corriente de Split.

3.3.3.3 Tamaño de partícula

Se pastilla y se tamiza muestras de zeolitas con tamices de tamaños de partícula de 0,1-0,2 mm y a otro tamaño de 0,2-0,4 mm. Se construye las columnas como en el apartado 3.3.2. y se conectan primero las columnas de 3,5 cm de cada zeolita con diferente tamaño de partícula, para determinar cuál permite obtener mayor separación de picos. Se observan señales con mayor definición/separación de picos a tamaños más pequeños (0.1-0.2 mm) ya que a tamaños mayores (0,2-0.4 mm) los picos no presentan gran separación en comparación con los picos obtenidos con tamaños pequeños.

3.3.3.4 Longitud de la columna

Para determinar la longitud de columna, se utilizaron dos longitudes diferentes (3,5 cm y 10 cm). La columna de menor longitud ofreció señales en periodos de tiempo más cortos que a mayor longitud. En columnas de 10 cm se obtuvieron señales mucho más amplias y prolongadas en el tiempo, por lo que se descartó su uso.

3.3.3.5 Tiempo de inyección

La inyección de mezclas al cromatógrafo se realizó de forma manual, es decir, con una jeringa de 10 µL de volumen total. Se tomó volúmenes variables desde 1 µL a 5 µL, y se concluyó experimentalmente, que transcurridos 8 segundos de poner en marcha el análisis en el cromatógrafo, era el tiempo más adecuado que tenía que transcurrir para poder realizar inyecciones.

Todas estas condiciones experimentales optimizadas, se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 4. Condiciones experimentales.

CONDICIONES EXPERIMENTALES	
Temperatura del inyector (°C)	250
Temperatura de la Columna (°C)	200
Temperatura del detector (°C)	250
Flujo de corriente de Helio (ml/min)	10
Flujo de corriente Split (ml/min)	100
Flujo de corriente de H ₂ gas (ml/min)	30
Flujo de corriente de Aire (ml/min)	400
Tamaño de partícula (mm)	0,1– 0,2
Longitud de columna (cm)	3,5
Tiempo de inyección (s)	8
Presión de corriente (Psi)	3-7

Una vez determinados los parámetros experimentales se comienza con el estudio comparativo entre zeolita ZSM-5 y Si- STW. En cada caso, se conecta una columna que contiene las diferentes muestras de zeolita. Las columnas se construyen como se indicó anteriormente, con una cantidad pesada en la balanza analítica y que se indica a continuación para cada una de las zeolitas:

- *Zeolita Si-STW*: columna con muestra de tamaño de partícula 0,1 – 0,2 mm con una cantidad de 0,03 g.
- *Zeolita ZSM-5*: se trata de un material más denso que STW, por lo que se realiza una dilución con SiC, por ello, se toman 0,0306 g de zeolita de tamaño de partícula 0,1 – 0,2 mm. el resto de la columna se rellena con carburo de silicio (SiC) granulado con tamaño de partícula de 0,6 mm.

El procedimiento de inyección en el cromatógrafo para obtener los t_R será:

- Se conecta una columna cromatográfica que contiene la zeolita.
- Se programa las condiciones de Temperatura, Flujo de corriente de los gases en el sistema y en la corriente de Split (parámetros experimentales).
- Inicialmente, se inyecta la mezcla A de isómeros de C₆ para obtener las señales de salida de sus componentes.
- Posteriormente se inyectan, individualmente, cada uno de los isómeros puros. De esta manera se podrá correlacionar las señales de separación que se obtienen con las mezclas y los componentes puros.
- Este mismo proceso de inyección se repite para la mezcla B y los componentes puros con la inyección del cuarto componente puro, siendo esta señal la que se utiliza en el estudio.

Este procedimiento de inyección se repite para las mezclas y para los componentes puros de la fracción C7. Una vez obtenidos los resultados para una zeolita, se cambia la columna por la que contiene la otra zeolita, se configuran las condiciones experimentales en el cromatógrafo y se realiza el mismo proceso de inyección de las muestras líquidas, tanto para mezclas como para componentes puros.

La siguiente tabla recoge todos los volúmenes que se emplean para inyectar al cromatógrafo:

Tabla 5. Volúmenes de componentes y mezclas líquidas.

VOLUMENES DE MUESTRA INYECTADA							
Columna de Si-MFI (ZSM-5)				Columna de Si-STW			
Componentes C ₆		Componentes C ₇		Componentes C ₆		Componentes C ₇	
Producto	Volumen (μL)	Producto	Volumen (μL)	Producto	Volumen (μL)	Producto	Volumen (μL)
Mezcla A	10	Mezcla A	10	Mezcla A	1	Mezcla A	3
nC6	10	nC7	10	nC6	1	nC7	5
2MP	10	3MH	10	2MP	1	3MH	2
22DMB	8	24DMP	5	22DMB	1	24DMP	1
Mezcla B	10	Mezcla B	10	Mezcla B	3	Mezcla B	5
23DMB	10	23DMP	5	23DMB	0,5	23DMP	0,5

3.4 TRATAMIENTO DE DATOS

Los resultados obtenidos en el cromatógrafo se tratan con un software llamado Notepad++ que permite adecuar los datos a formato CSV. Posteriormente, estos datos se tratan con Excel y se puede obtener a partir de los picos cromatográficos, los tiempos de retención de los componentes de C₆ y C₇ en cada una de las columnas en ambos tipos de zeolitas²⁷.

La *ecuación 1*, permite relacionar dichos tiempos con el primer momento, μ , teniendo en cuenta condiciones de experimentales como la temperatura, longitud de la columna cromatográfica, el tamaño de partícula, la corriente móvil (gas portador y muestra) a través de la columna cromatográfica rellena de zeolita²³:

Cada uno de los valores de μ se obtienen mediante el método de integración por trapecios. Los resultados de μ para cada componente puro como de mezcla será el valor medio de varias inyecciones al cromatógrafo y que se utiliza para determinar el valor de K' correspondiente al valor de la constante de Henry que se obtiene por despeje de la *ecuación 1*:

$$K' = \frac{\mu \cdot \frac{v_f}{L} - (\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{macr})}{(1 - \varepsilon_{ext} - \varepsilon_{macr}) \cdot R \cdot T \cdot \rho_c}$$

Ecuación 1. Constante de Henry

Para determinar el valor de ε ($\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{macr}$) se tiene en cuenta un trabajo de Benayahia et. al³⁵, teniendo en cuenta la relación de la forma de las partículas y el vacío entre ellas al formar parte del lecho de una columna sólida. Considerando que las partículas de ZSM-5 y STW son esféricas, a partir de la siguiente ecuación, se puede determinar el volumen de vacío en la columna ($\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{macr}$):

$$\varepsilon_{ext} + \varepsilon_{macr} = \varepsilon = 0,390 + \frac{1,740}{\left(\frac{d_t}{d_p} + 1,140\right)^2}$$

Ecuación 2. Volumen de macro y microporo

Donde **dt** es el diámetro del tubo (1/8 de pulgada) y **dp** es el diámetro del tamaño de partícula (0,1-0,2 mm).

Para la determinación de los tiempos de retención, t_R , de cada uno de los compuestos se realizan varias inyecciones de componentes obteniendo valores de tiempos de retención de los cuales se calcula para cada componente un valor promedio.

Finalmente, con los valores de esta constante se estudia la selectividad de cada zeolita frente a cada componente de C6 y C7 mediante el factor de separación, α :

$$\alpha = \frac{K'_{\text{más retenido}}}{K'_{\text{menos retenido}}}$$

Ecuación 3. Factor de separación.

A continuación, se detalla un listado de variables que se emplean en el tratamiento de datos de este trabajo.

Tabla 6. Lista de variables

símbolo	VARIABLE	UNIDADES
c	concentración	
t	tiempo	
ϵ_{ext}	Porosidad externa	-
ϵ_{macr}	Porosidad de macroporo	-
μ/t_R	Primer momento/Tiempo de retención	s
ρ_c	Densidad cristalina ^{22,26}	kg/m ³
v_f	Velocidad superficial de gas en la columna adsorbente	m/s
K'	Constante de Henry	mol/(kg·Pa)
L	Longitud de la columna	m
p_s	Presión de vapor	Pa
R	Constante de los gases ideales ³⁶	J/mol·K
A	Área de contacto	m ²
α	Factor de separación	-

v_f , velocidad superficial se calcula como área de contacto/caudal de corriente móvil, siendo esta última 10 ml/min.

$$v_f = \frac{A}{Q_{\text{He}}}; \quad A = \pi \cdot r^2$$

Ecuación 4. Velocidad lineal de las muestras.

Los datos que se utilizarán para calcular los diferentes parámetros matemáticos son los siguientes:

Tabla 7. Parámetros necesarios para cálculos varios.

PARAMETROS PARA CALCULOS	
v_f (m/s)	0,212
Área(m ²)	7,854E-07
ρ_c (Kg/m ³) Si-STW ²⁶	1636
ρ_c (Kg/m ³) Si-ZSM-5 ²²	1835,7
$(\xi_{ext} + \xi_{macr})$	0,420
R (J/mol·K) ³⁷	8,314
L (m)	0,035

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se obtienen por cromatografía de gases permiten estudiar la capacidad de separación de las zeolitas ZSM-5 y STW al inyectar isómeros de parafinas de C6 y C7. A continuación, se muestran los cromatogramas que se obtienen al inyectar tanto los componentes puros como al inyectar una mezcla de componentes. A partir de estos datos se obtendrán tiempos de retención con los cuales se pueda estudiar la capacidad que ofrecen estas zeolitas al separar estas fracciones de parafinas.

4.1 CROMATOGRAMAS

4.1.1 COLUMNA RELLENA DE ZEOLITA ZSM-5.

4.1.1.1 CROMATOGRAMAS DE LA FRACCIÓN C6

Los cromatogramas que se obtiene al inyectar cada uno de los cuatro componentes de la fracción C6, después de atravesar la columna rellena con ZSM-5 se muestran a continuación:

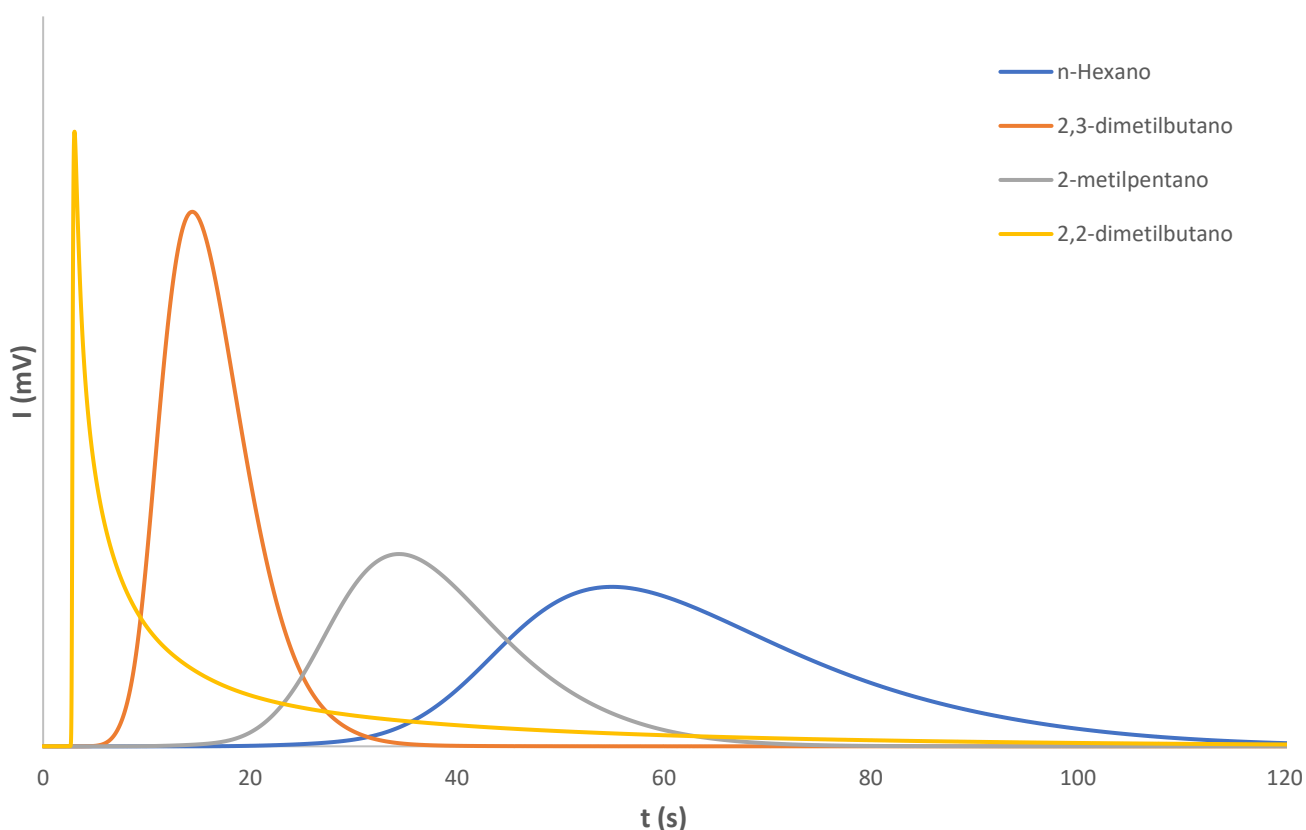


Figura 17. Cromatograma de componentes puros de C6 en ZSM-5

El orden de salida de la columna de relleno con zeolita ZSM-5 es el siguiente:

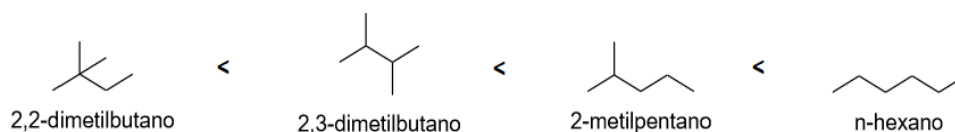


Figura 18. Retención sobre columna con ZSM-5.

Se observa que el primer componente en salir es el 2,2-dimetilbutano, el más voluminoso seguido del 2,3-dimetilbutano. El siguiente en salir es el 2-metilpentano y finalmente el n-hexano sale de la columna.

Después de obtener los cromatogramas de los componentes puros, se inyecta una mezcla de estos. El cromatograma que se obtiene se muestra a continuación:

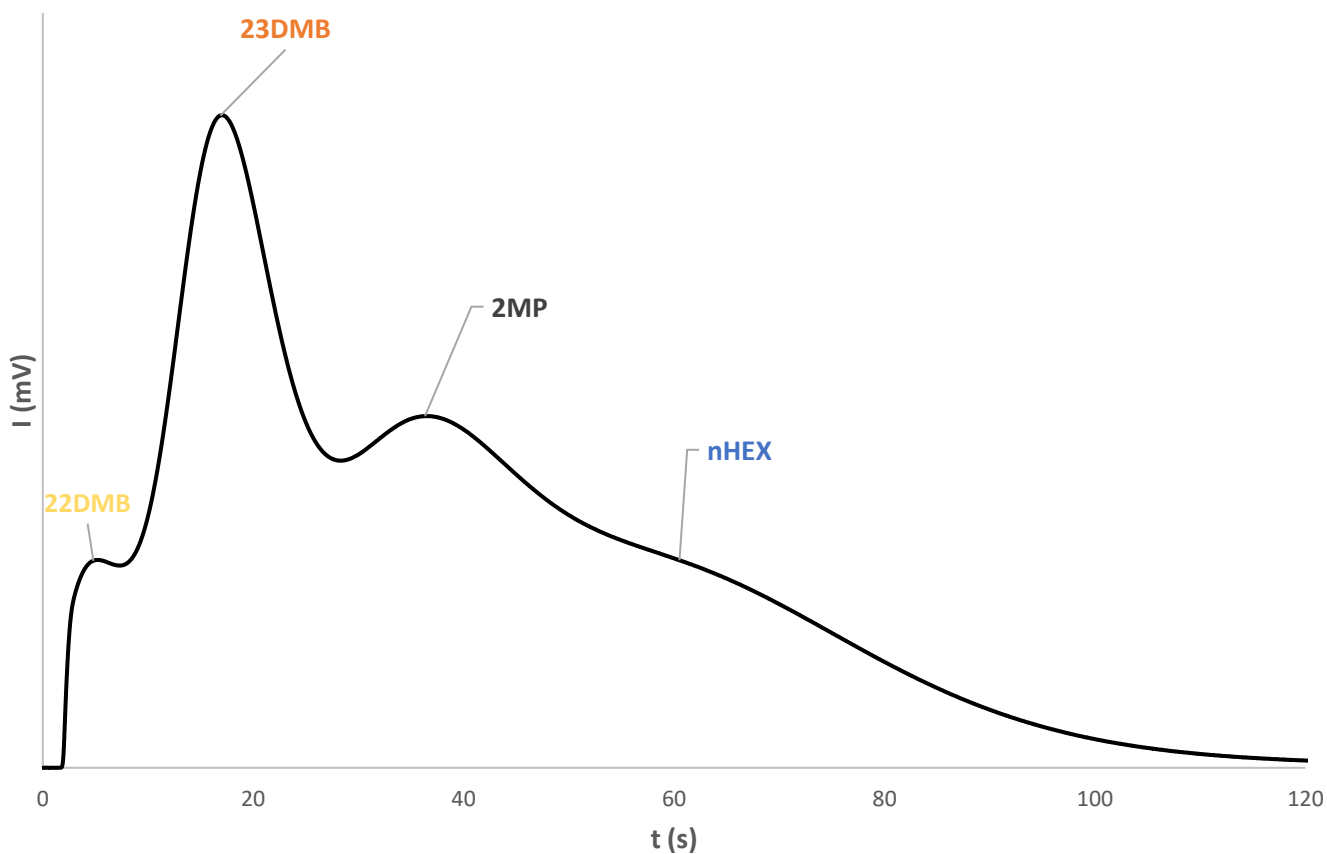


Figura 19. Cromatograma de mezcla de componentes de C6 sobre columna de ZSM-5.

Se observan cuatro picos, de los cuales se destacan los dos primeros que se corresponden a los componentes más voluminosos, pero los dos últimos aparecen de forma menos definida. Se pueden identificar los máximos de picos como cada uno de los componentes a diferentes tiempos.

4.1.1.2 CROMATOGRAMAS DE LA FRACCIÓN C7

De igual manera, al inyectar componentes puros de C7 se obtienen los siguientes cromatogramas:

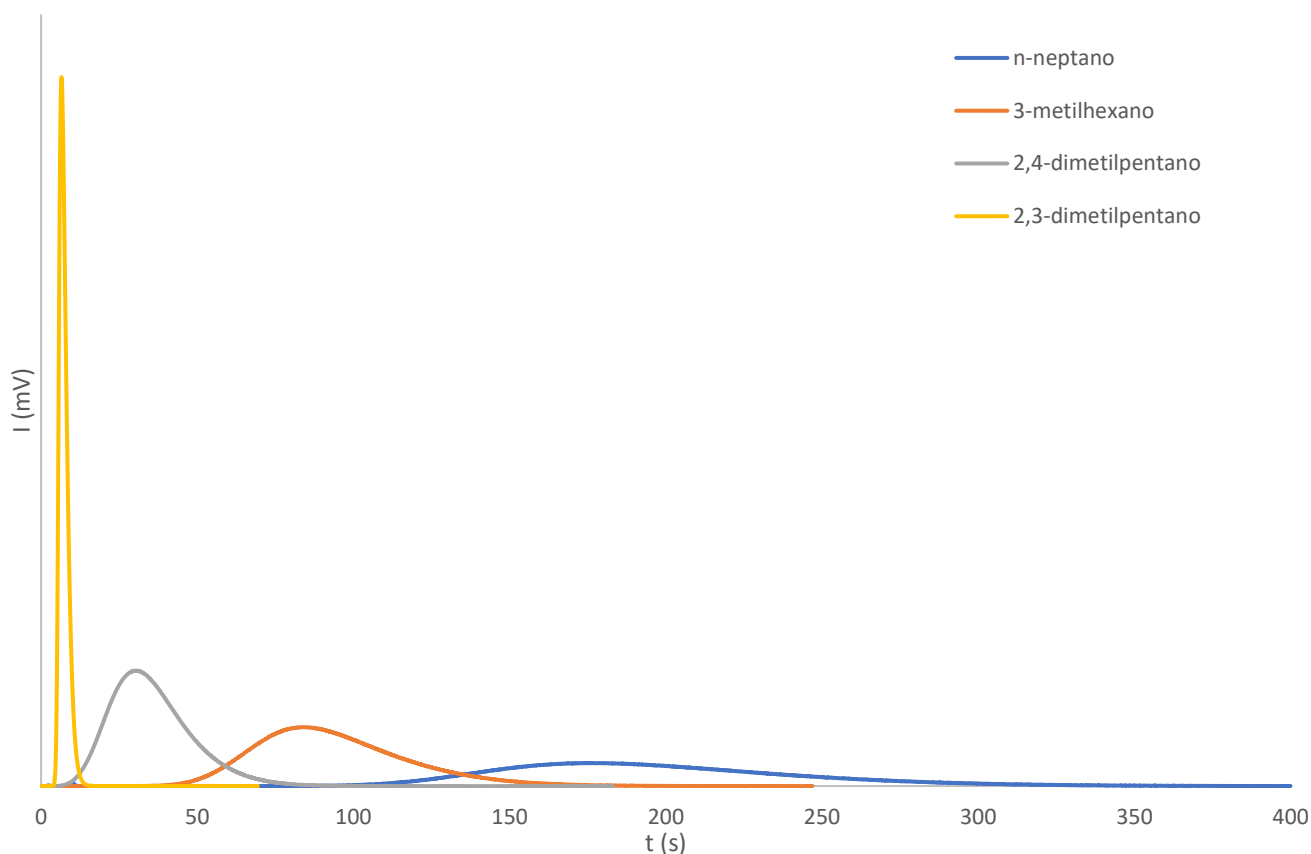


Figura 20. Cromatograma de componentes puros de C7 sobre columna de ZSM-5.

El orden de salida que se obtiene es el siguiente:

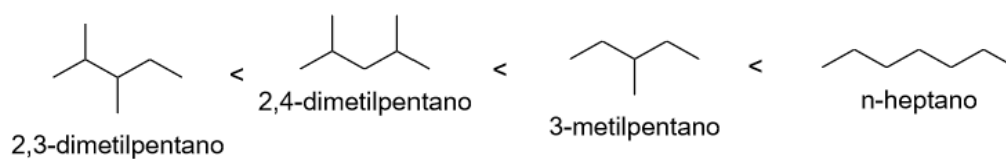


Figura 21. Retención de isómeros de C7 sobre columna con ZSM-5.

De igual manera se puede apreciar que los más voluminosos son los primeros en salir por la columna a diferencia de los menos ramificados y lineales que son los menos voluminosos.

A continuación, se inyectó la mezcla de componentes de C7 y se obtuvo el siguiente cromatograma:

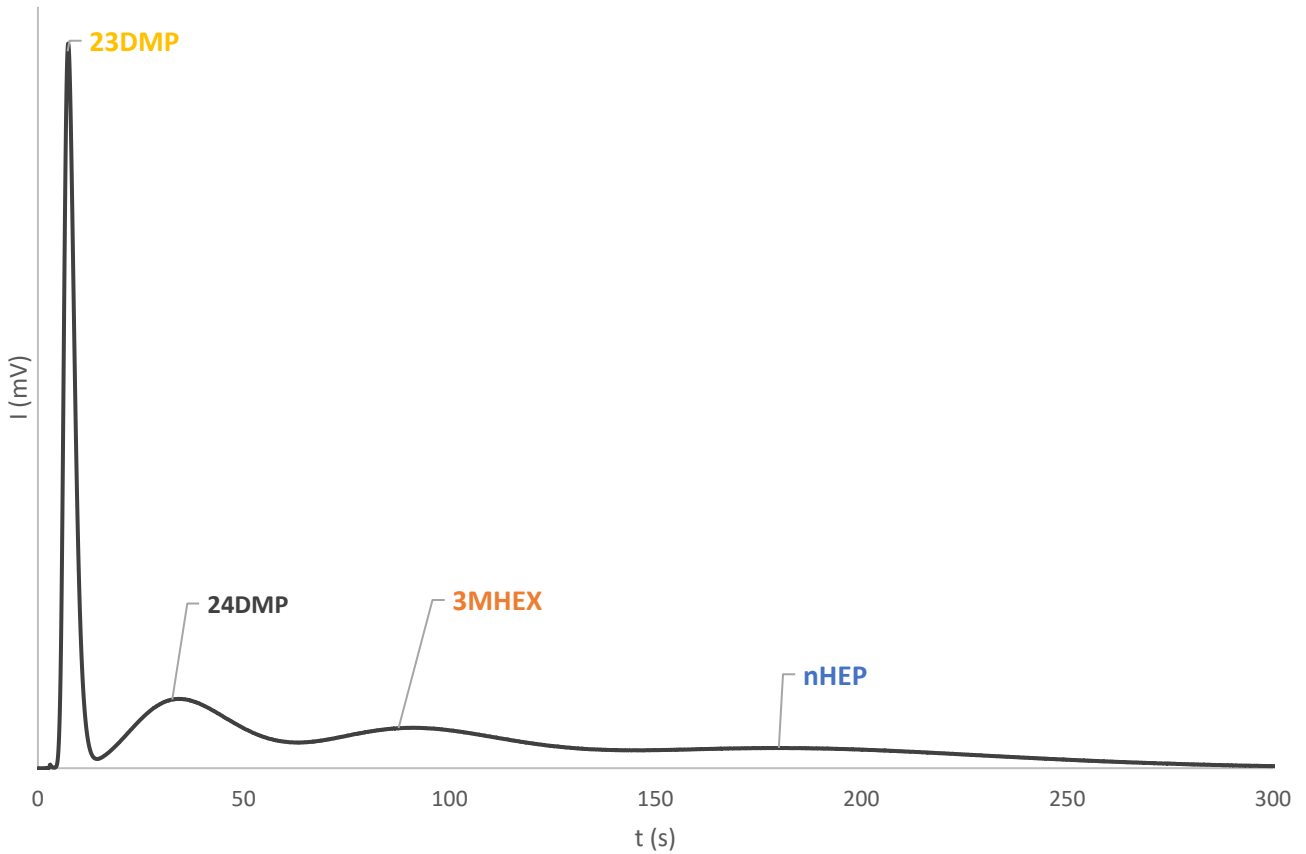


Figura 22. Cromatograma de mezcla de componentes de C7 sobre columna de ZSM-5.

Denayer et al²³. obtuvo resultados similares al realizar una separación cromatográfica sobre columnas de relleno de ZSM-5.

4.1.2 COLUMNA RELLENA CON ZEOLITA STW

Después de obtener los cromatogramas de ambas fracciones de parafinas sobre columnas con zeolita de ZSM-5 se procede a obtener similar información, pero sobre la columna que contiene zeolita STW.

4.1.2.1 CROMATOGRAMAS DE LA FRACCIÓN C6

Los cromatogramas que se obtienen cuando se inyecta cada uno de los componentes puros en el sistema, son los siguientes:

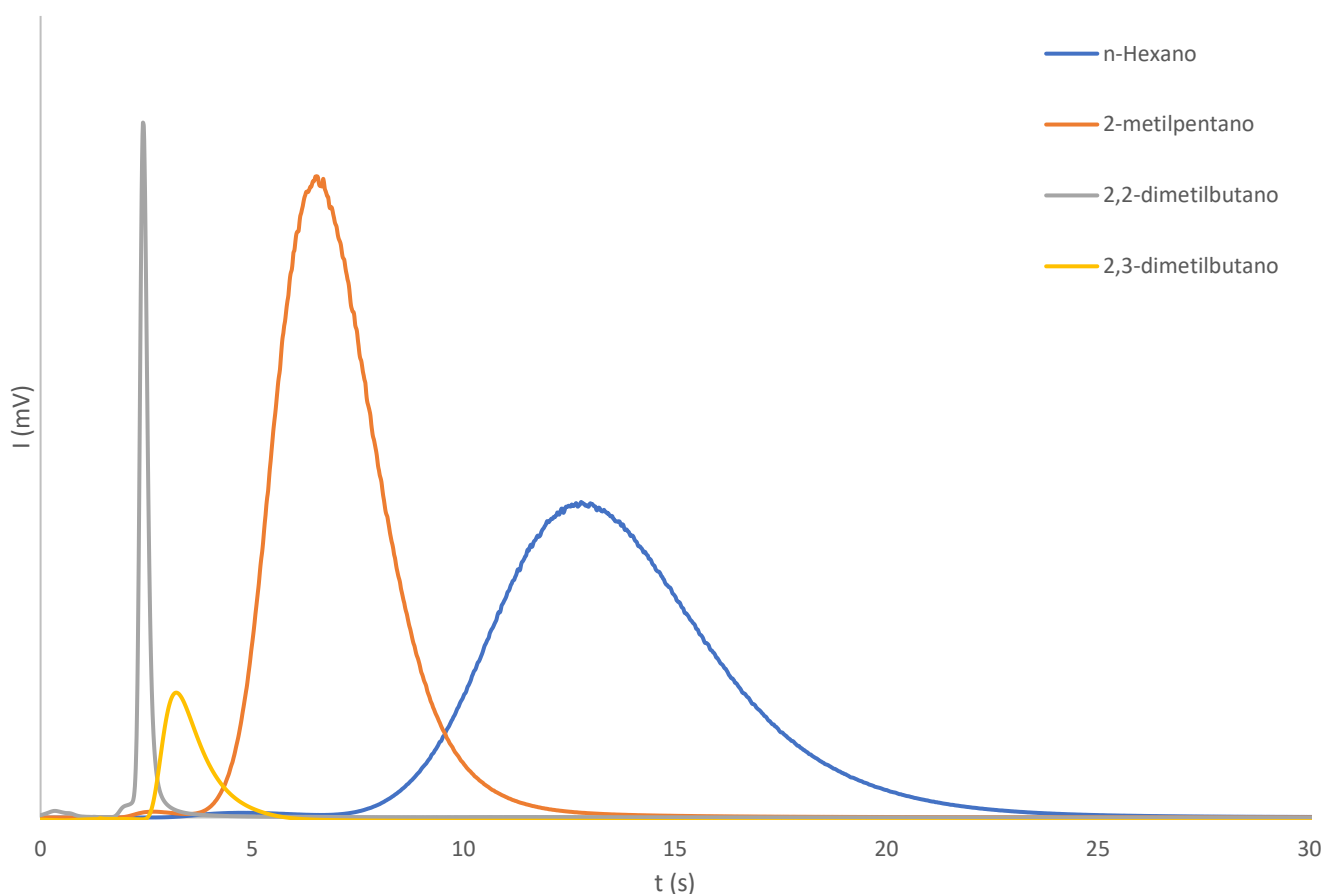


Figura 23. Cromatograma de mezcla de componentes de C6 sobre columna de STW.

El orden de salida de cada componente es similar al que se obtienen al utilizar la columna de ZSM-5, es decir, el primero en salir es el 2,2-dimetilbutano y a continuación el 2,3-dimetilbutano. A continuación, sale el 2-metilpentano y finalmente el n-hexano.

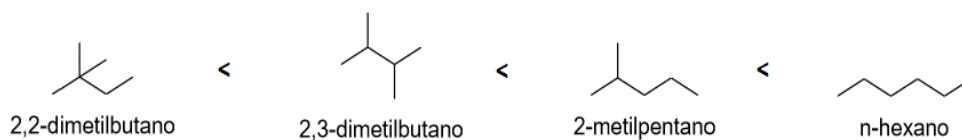


Figura 24. Retención de isómeros de C6 sobre columna con STW.

Al inyectar la mezcla con los cuatro componentes juntos, se obtiene se siguiente cromatograma:

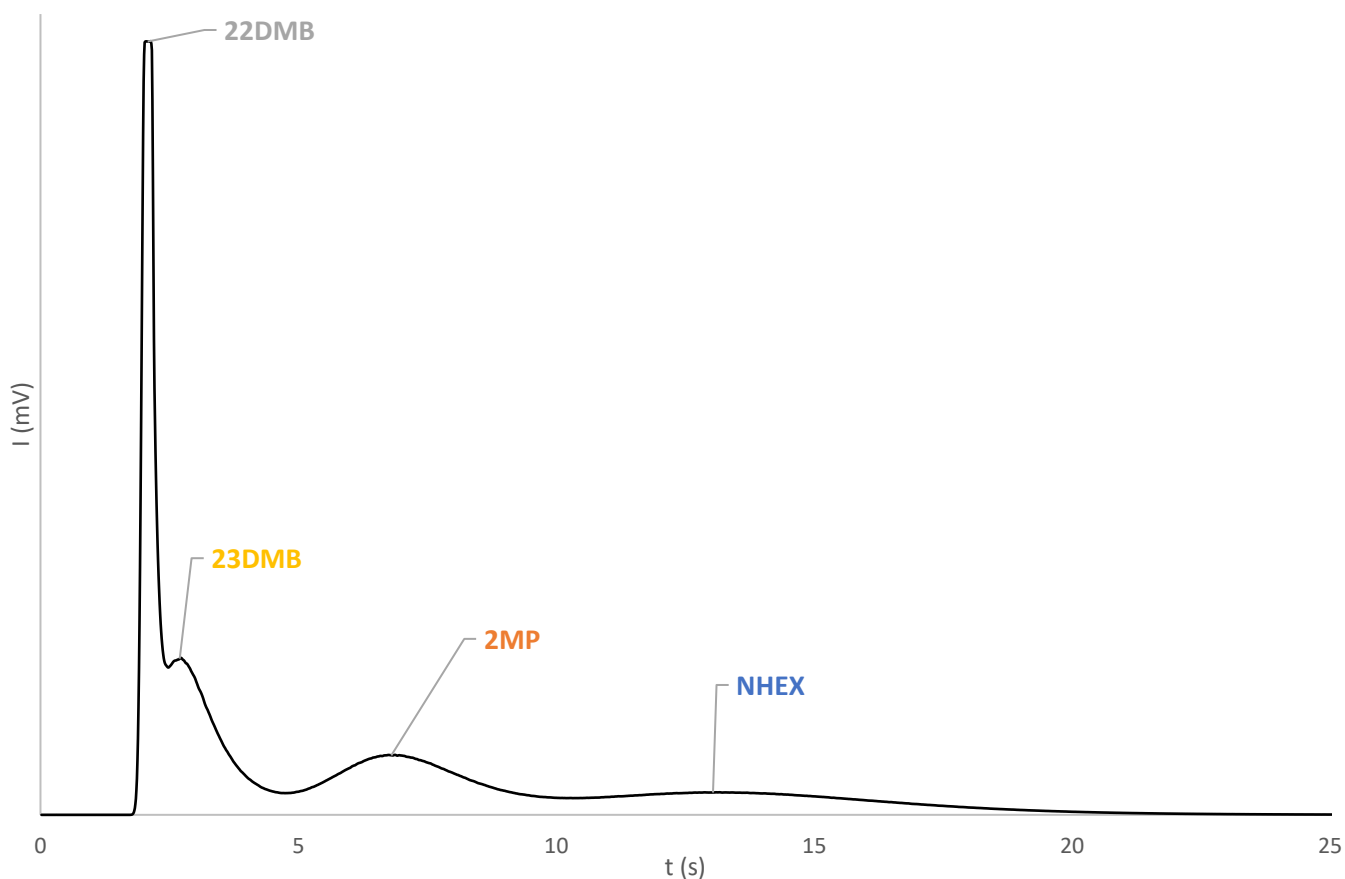


Figura 25. Cromatograma de mezcla de componentes de C6 sobre columna de STW.

Se puede observar que el 2,3-dimetilpentano eluye muy cercano al 2,2-dimetilbutano y posteriormente, el 2-metilpentano y el n-hexano.

4.1.2.2 CROMATOGRAMAS LA FRACCIÓN C7

Al inyectar los componentes individuales de la fracción C7, se obtienen los siguientes cromatogramas:

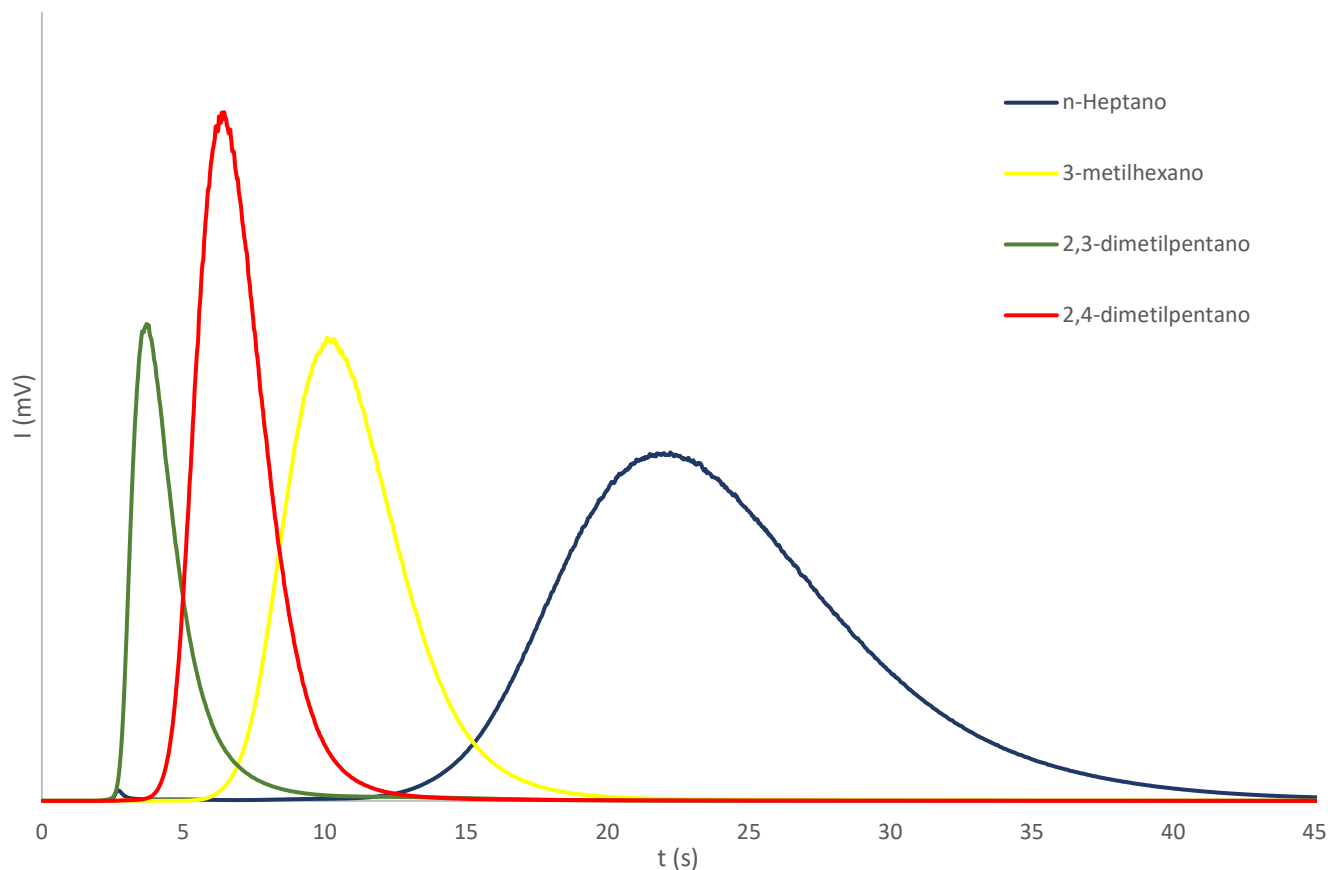


Figura 26. Cromatograma de mezcla de componentes de C7 sobre columna de STW.

Se observa que el primero en salir es el componente más voluminoso, el 2,3-dimetilpentano, seguido del 2,4-dimetilpentano. A continuación, sale el componente 3-metilhexano y finalmente el más retenido, el n-heptano.

Después, cuando se inyecta la mezcla de componentes se obtiene el siguiente cromatograma:

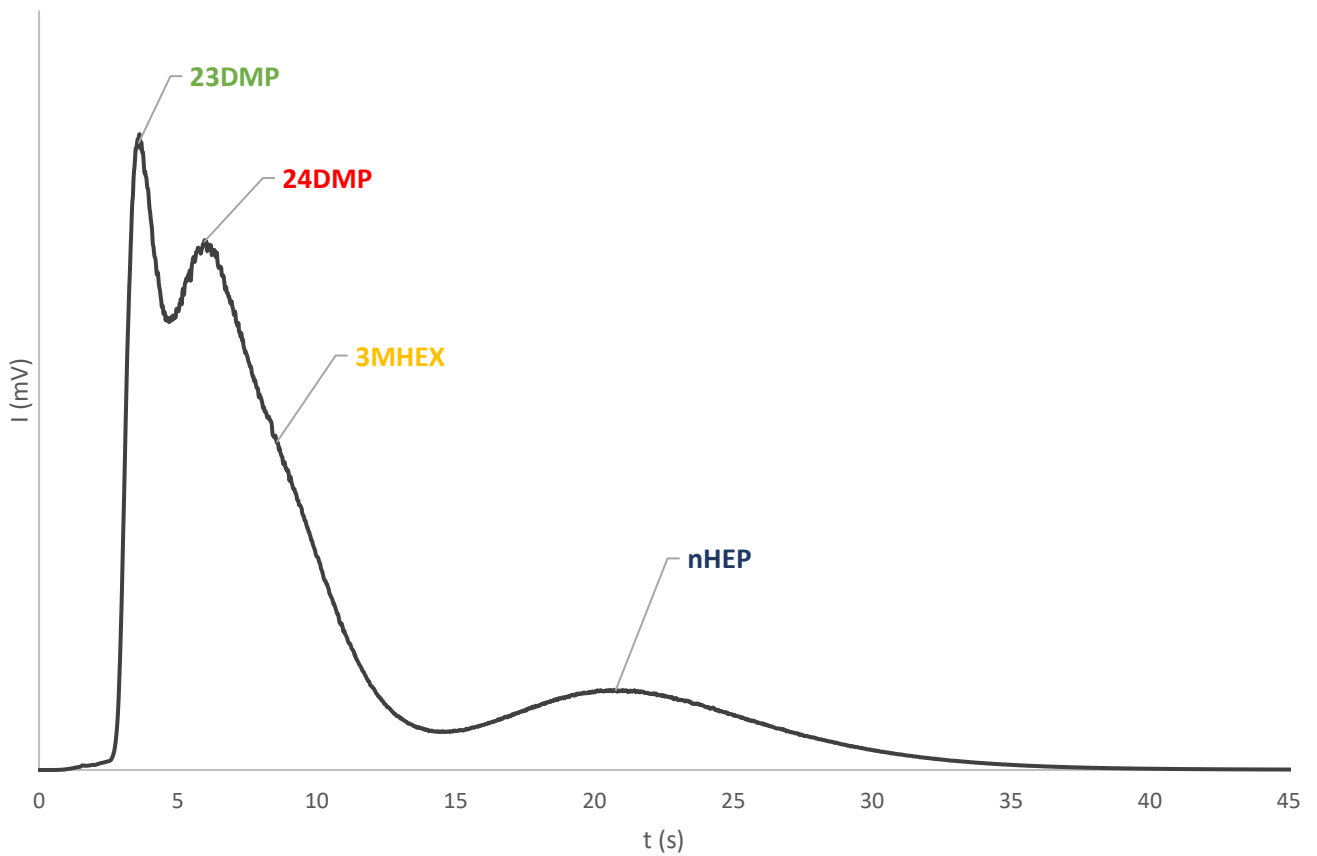


Figura 27. Cromatograma de mezcla de componentes de C_7 sobre columna de STW.

El orden de salida es: los componentes dirramificados (2,3-dimetilpentano y el 2,4-dimetilpentano) seguidos del componente monorramificado (3-metilhexano) con diferencias de tiempo pequeñas y, finalmente, eluye componente lineal (el n-heptano).

4.2 TIEMPOS DE RETENCIÓN EN ZEOLITAS PARA ISÓMEROS C6 Y C7.

Los tiempos de retención obtenidos mediante tratamiento de datos en Excel empleando la ecuación 1 se muestran en la siguiente tabla, tanto para componentes de C6 y C7 sobre una columna con relleno de ZSM-5:

Tabla 8. *Tiempos de retención promedio para isómeros de C6 y C7 sobre columna con ZSM-5.*

TIEMPO DE RETENCIÓN PROMEDIO ZSM-5			
compuesto C6	$\mu=t_{Rpromedio}$ (s)	compuesto C ₇	$\mu=t_{Rpromedio}$ (s)
n-Hexano	63,56	n-Heptano	186,68
2-Meptilpentano	38,37	3-Metilhexano	94,12
2,2-Dimetilbutano	16,45	2,4-Dimetilhexano	35,51
2,3-Dimetilbutano	21,94	2,3-dimetilhexano	7,388

De igual manera, se obtiene los tiempos de retención de ambos tipos de componentes sobre la columna con zeolita Si-STW:

Tabla 9. *Tiempos de retención promedio para isómeros de C6 y C7 sobre columna con Si-STW.*

TIEMPO DE RETENCIÓN PROMEDIO STW			
compuesto C6	$\mu=t_{Rpromedio}$ (s)	compuesto C ₇	$\mu=t_{Rpromedio}$ (s)
n-Hexano	11,66	n-Heptano	24,40
2-Meptilpentano	5,25	3-Metil Hexano	10,73
2,3-Dimetilbutano	2,81	2,3-dimetilhexano	4,67
2,2-dimetilbutano	2,55	2,4-dimetilhexano	6,75

4.3 CONSTANTE DE HENRY

Una vez se obtienen los tiempos de retención se utiliza la *ecuación 2*, que se despeja de la *ecuación 1*, para obtener el valor de la constante de Henry, K' , de cada componente sobre cada una de las columnas de zeolitas.

Para los componentes puros se calculan y se obtienen los siguientes valores de K' al pasar por la columna de ZSM-5:

Tabla 10. Constante de Henry en ZSM-5

CONSTANTE DE HENRY, K'_{ZSM-5}			
compuesto C6	K' (mol/Pa·kg)	compuesto C7	K' (mol/Pa·kg)
n-hexano	$9,19 \cdot 10^{-5}$	n-heptano	$2,70 \cdot 10^{-4}$
2-meptilpentano	$5,54 \cdot 10^{-5}$	3-metilhexano	$1,36 \cdot 10^{-4}$
2,2-dimetilbutano	$2,37 \cdot 10^{-5}$	2,4-dimetilpentano	$5,13 \cdot 10^{-5}$
2,3-dimetilbutano	$3,16 \cdot 10^{-5}$	2,3-dimetilpentano	$1,06 \cdot 10^{-5}$

Los valores de K' que se obtienen para los componentes son los siguientes:

Tabla 11. Constante de Henry en STW

CONSTANTE DE HENRY K'_{STW}			
compuesto C6	K' (mol/Pa·kg)	compuesto C7	K' (mol/Pa·kg)
n-hexano	$1,88 \cdot 10^{-5}$	n-heptano	$3,95 \cdot 10^{-5}$
2-meptilpentano	$8,43 \cdot 10^{-6}$	3-metilhexano	$1,73 \cdot 10^{-5}$
2,2-dimetilbutano	$4,45 \cdot 10^{-6}$	2,3-dimetilhexano	$7,47 \cdot 10^{-6}$
2,3-dimetilbutano	$4,03 \cdot 10^{-6}$	2,4-dimetilhexano	$1,09 \cdot 10^{-5}$

4.4 FACTOR DE SEPARACION

Mediante los valores de la constante de Henry (K'), para cada componente, utilizando la ecuación 4 se calcula el factor de separación de una columna con relleno de ZSM-5, teniendo en cuenta que para los C6 el componente más retenido es el n-hexano y para los C7 es el componente más retenido el n-heptano:

Tabla 12. Factor de separación sobre ZSM-5.

FACTOR DE SEPARACION, $\alpha_{ZSM-5} = \frac{K'_{\text{más retenido}}}{K'_{\text{menos retenido}}}$			
compuesto C6	α_{C6}	compuesto C7	α_{C7}
n-hexano	3,88	n-heptano	25,50
2-meptilpentano	2,34	3-metilhexano	12,84
2,3-dimetilbutano	1,34	2,3-dimetilhexano	4,84
2,2-dimetilbutano	1	2,4-dimetilhexano	1

Los valores del factor de separación, teniendo en cuenta la ecuación 4, de los componentes sobre la columna de relleno con zeolita STW, y teniendo en cuenta que los componentes más retenidos son los componentes lineales son:

Tabla 13. Factor de separación sobre STW.

FACTOR DE SEPARACION, $\alpha_{STW} = \frac{K'_{\text{más retenido}}}{K'_{\text{menos retenido}}}$			
compuesto C6	α_{C6}	compuesto C7	α_{C7}
n-Hexano	4,67	n-Heptano	5,30
2-Meptilpentano	2,09	3-Metil Hexano	2,32
2,3-Dimetilbutano	1,11	2,4-dimetilhexano	1,45
2,2-dimetilbutano	1	2,3-dimetilhexano	1

4.5 DISCUSIÓN

Las condiciones experimentales, tal y como se describen en el apartado de materiales y métodos se han determinado para optimizar el análisis de los datos cromatográficos que se obtienen del equipo. Este diseño experimental permite estudiar la separación entre las parafinas lineales y ramificadas en las zeolitas ZSM-5 y STW.

Comparando los valores de constante de Henry (K') mostrados en las tablas 10 y 11 se puede observar que, a medida que va aumentando la ramificación de los componentes, el valor de la constante de Henry va disminuyendo. Cuanto más pequeño sea el valor de K' menos retenido es el hidrocarburo en la columna cromatográfica, como es el caso del 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano, para la fracción C6, y el 2,3-dimetilpentano y el 2,4-dimetilpentano, para la fracción C7, con tiempos de retención más pequeños que los isómeros lineales. En particular, en el caso de la zeolita ZSM-5 se puede apreciar en las *figuras 19 y 22* que esta zeolita presenta una buena capacidad para separar los componentes dirramificados e incluso los monorramificados con respecto a los componentes lineales. Denayer et al. presenta resultados similares en su estudio donde emplea zeolita ZSM-5 con una alta relación Si/Al²³, pero no es pura sílice como la que se emplea en este trabajo. En el caso de la zeolita STW, la tendencia es similar y es posible separar los distintos componentes de la fracción C6 (figura 25), siendo algo más difícil en la fracción C7 (figura 27). Estos resultados obtenidos para la zeolita STW concuerdan con las isothermas que obtuvo Pérez-Botella en su estudio por simulaciones computacionales y experimentales donde se observa que los compuestos que mayor adsorción presentan son las parafinas lineales seguidas de las monorramificadas y finalmente con una baja adsorción las dirramificadas siguiendo el mismo orden que se obtiene en este trabajo al estudiar los tiempos de retención por cromatografía de gases (Fig. 28)

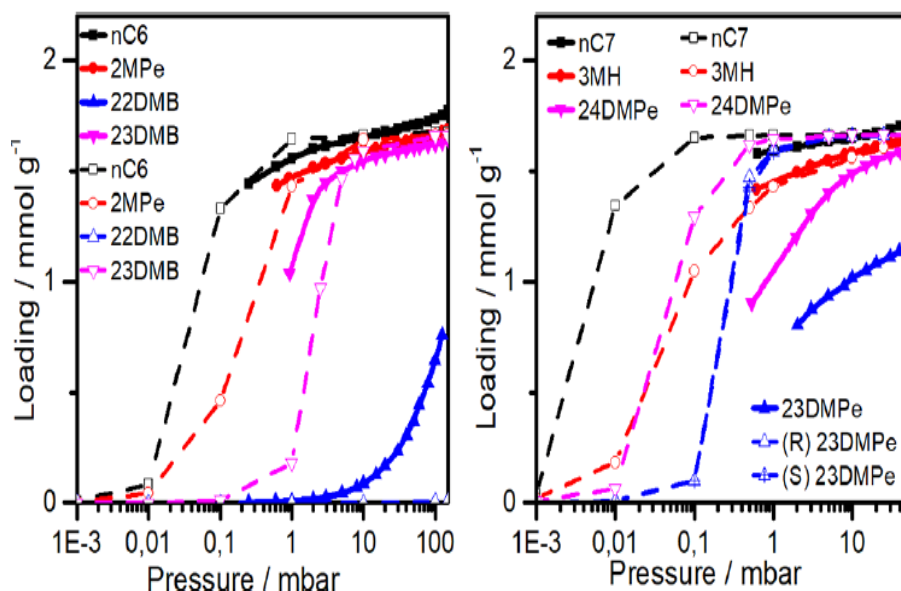


Figura 28. Isothermas de adsorción de isómeros de parafinas de C6 y C7. Experimental (línea sólida) vs calculada (línea de puntos vacío)⁷ en presencia de zeolita STW.

Los tiempos de retención que se calculan a partir de la *ecuación 1* y que se recogen en la *tabla 8* y *tabla 9* tanto para las fracciones de parafinas de C6 y C7 cuando pasan por las columnas que contienen ZSM-5 y STW, indica que los componentes más ramificados son los primeros en eluir, como son el 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano y 2,3-dimetilpentano, 2,4-dimetilpentano. A continuación, los siguientes en salir son los componentes monorramificados como es el 2-metilpentano y el 3-metilhexano; y los últimos en eluir son los componentes no ramificados como son el n-hexano y el n-heptano. Con modelos computacionales de dinámica molecular, se comprueba que los componentes más pequeños pueden difundir por los canales o espacios de microporo quedando retenidos temporalmente, mientras que aquellos de mayor volumen molecular, los ramificados, presentan restricciones estéricas que impiden que difundan por estos microporos. Esta es una de las razones que explica la mayor afinidad de la zeolita STW por los componentes lineales frente a los componentes dirramificados, los cuales son los primeros en eluir de la columna cuando son arrastrados por la corriente móvil de helio.

Al trabajar a temperaturas elevadas (200 °C), cabe esperar que prevalezcan condiciones de control termodinámico y que no existan limitaciones cinéticas. Este es el caso del 2,2-dimetilbutano en la zeolita STW que no se retiene y eluye el primero dando un pico estrecho (figura 25), es decir, se separa por efecto de tamiz molecular. Sin embargo, en la zeolita ZSM-5 se obtiene un pico más ancho y con cola (figura 19) que sugiere que hay algo de adsorción del componente dirramificado (2,2-dimetilbutano), pero con muchos problemas de difusión.

Cabe destacar que los componentes de la fracción C6 eluye a tiempos superiores en la zeolita ZSM-5 respecto a la zeolita STW, tal como se aprecia en la figura 29.

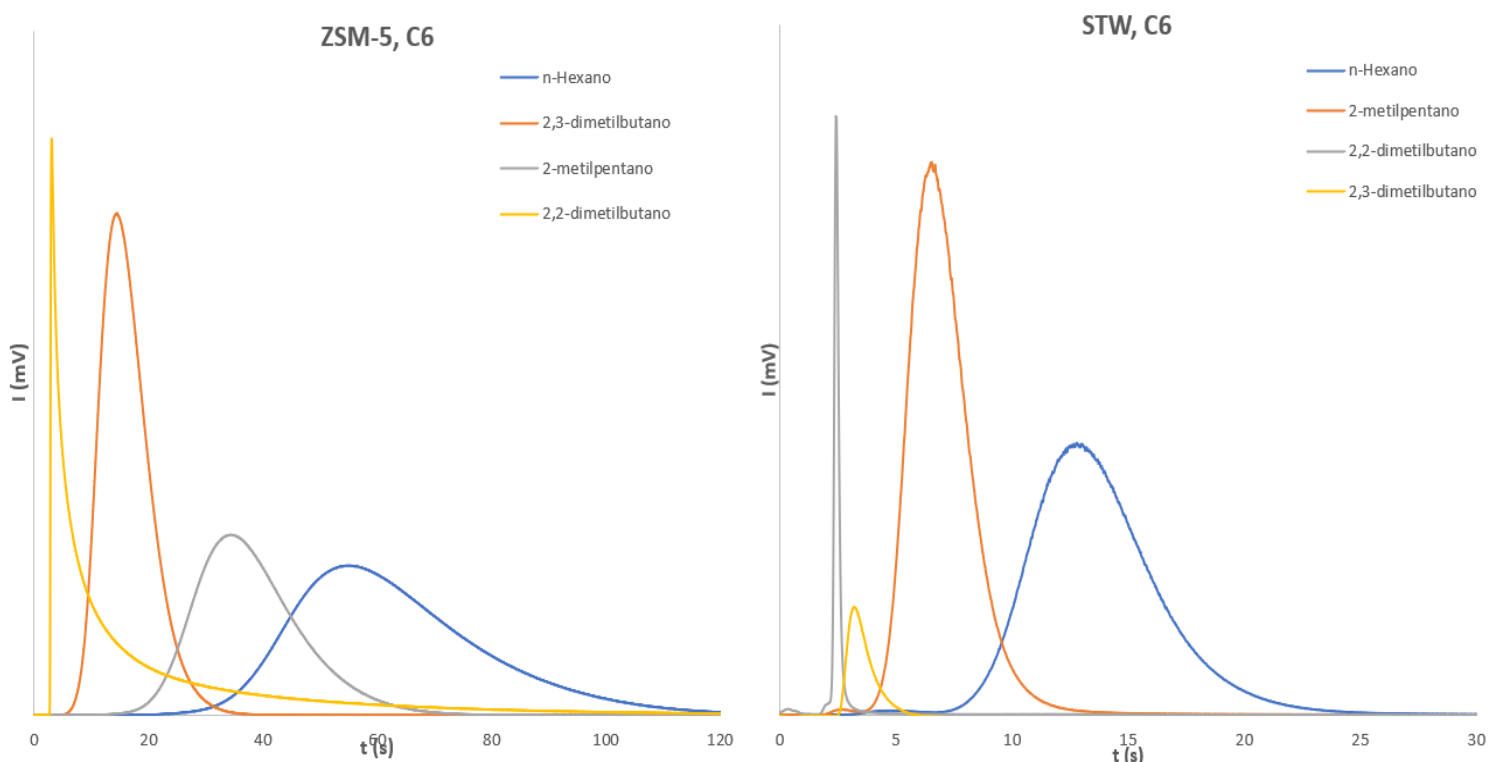


Figura 29. Elución de componentes C6 en ambas zeolitas.

Esto se puede ver reflejado en los cromatogramas cuando se inyectan tanto de componentes puros como para las inyecciones de mezclas. Como se trata de un estudio cualitativo, las concentraciones con respecto a la intensidad de señal no se tienen en consideración.

Los valores que se obtienen en las constantes de Henry, tanto para ZSM-5 y STW, no presentan grandes variaciones entre los componentes de C6 y C7, como se observa en la *tabla 10* y *tabla 11*, respectivamente. Con los valores de K' , mediante la *ecuación 4*, se puede obtener el valor del factor de selectividad, α , siendo este último el que ofrece la información de selectividad de la zeolita entre el componente más retenido y el menos retenido.

Al superponer los cromatogramas, se correlaciona las señales que se obtienen de los hidrocarburos al inyectarlos de forma individual, con las señales obtenidas al inyectar mezclas de componentes de hidrocarburos tanto para fracciones de C6 (figura 30 y 32) y como de C7 (figura 31 y 33) en ambas columnas de relleno. En este punto se observa que la zeolita STW separa de forma efectiva los componentes dirramificados de los lineales, siendo cualitativamente más efectiva que la zeolita ZSM-5, para la fracción C6 y menos en el caso de la fracción C7.

En la *tabla 2*, se puede comparar la temperatura de ebullición de cada uno de los componentes de ambas series, la cual permite suponer un orden de elución, siendo temperaturas de ebullición más bajas para los dirramificados, seguida de los monorramificados y finalmente los lineales, orden en el que aparecen las señales cromatográficas.

Si se observa los cromatogramas de las fracciones de C6 (tanto de la mezcla como de componentes puros) y se superponen en un gráfico (figura 30) cuando pasan a través de la columna de ZSM-5 y los valores obtenidos al calcular los factores de separación α_{C6} (*tabla 12*), se aprecia diferencias entre componentes de unas pocas unidades. Cuando se observa el cromatograma de la mezcla, se aprecia la separación entre los dirramificados, 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano, de los monorramificados y lineales, 2-metilpentano y n-hexano, pero con una resolución baja, relacionándolo con valores bajos de α_{C6} . Esto podría sugerir una baja capacidad de separación, pero que cuando se realiza el análisis cromatográfico se observa que la separación es eficaz.

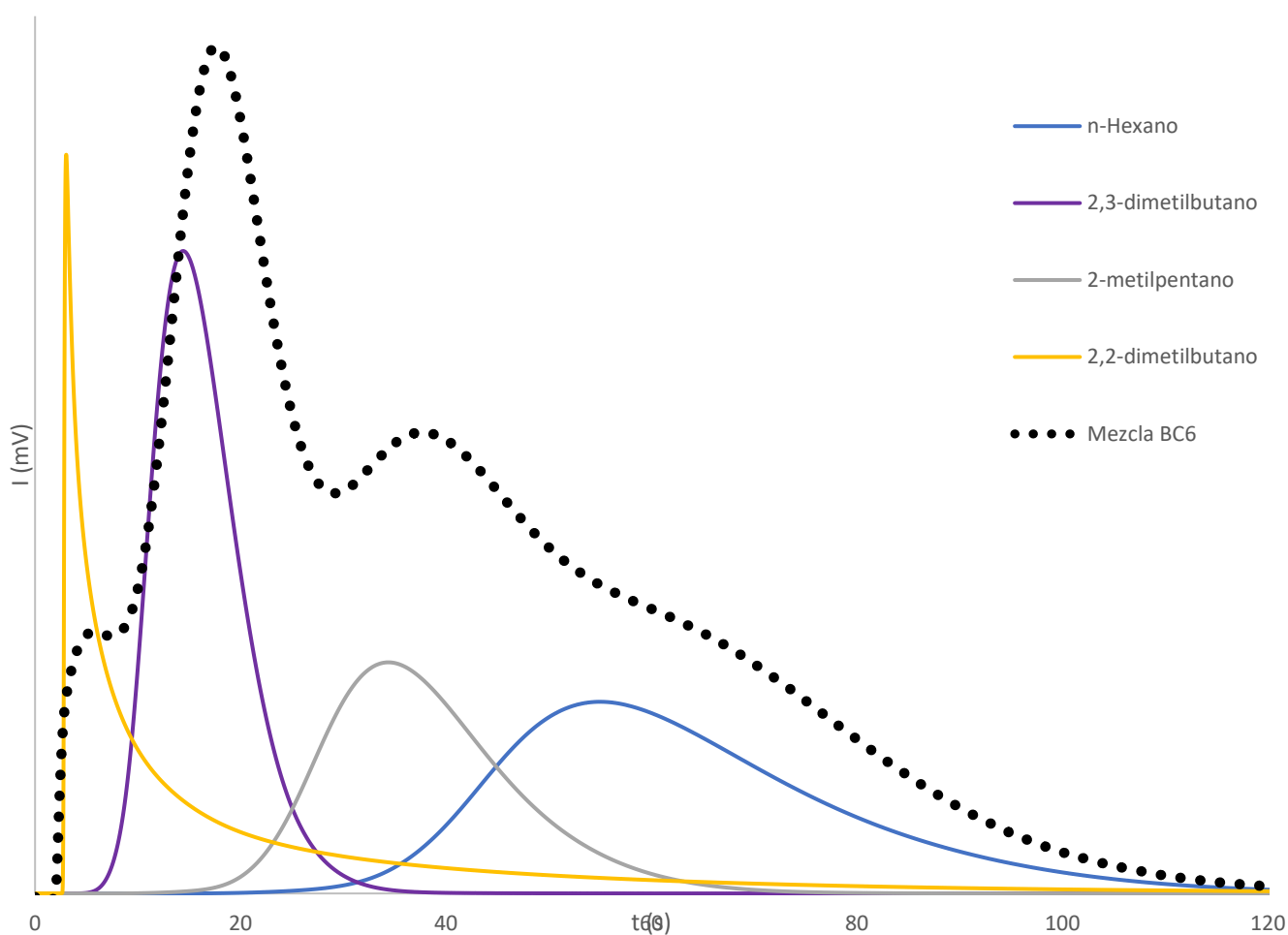


Figura 30. Comparación entre componentes puros y mezcla de componentes de isómeros de C6 en columna de ZSM-5.

De igual manera, al observar el cromatograma de la fracción C7 (representando ídem a la fracción C6 entre componentes puros y la mezcla (figura 31)) y observando los valores de los factores de separación α_{C7} para estos componentes (tabla 12), se aprecia que la separación en la columna que contiene ZSM-5 es más eficaz para esta fracción que para la fracción de C6. Así, la variación entre los valores de α_{C7} es mucho más notable que los valores de α_{C6} obtenidos en la fracción anterior, lo que se contrasta con los picos del cromatograma (figura 31) siendo más notable la separación de los componentes dirramificados, 2,3-dimetilpentano y 2,4-dimetilpentano con respecto monorramificado, 3-metilhexano, y ya muy notable del componente lineal, n-heptano.

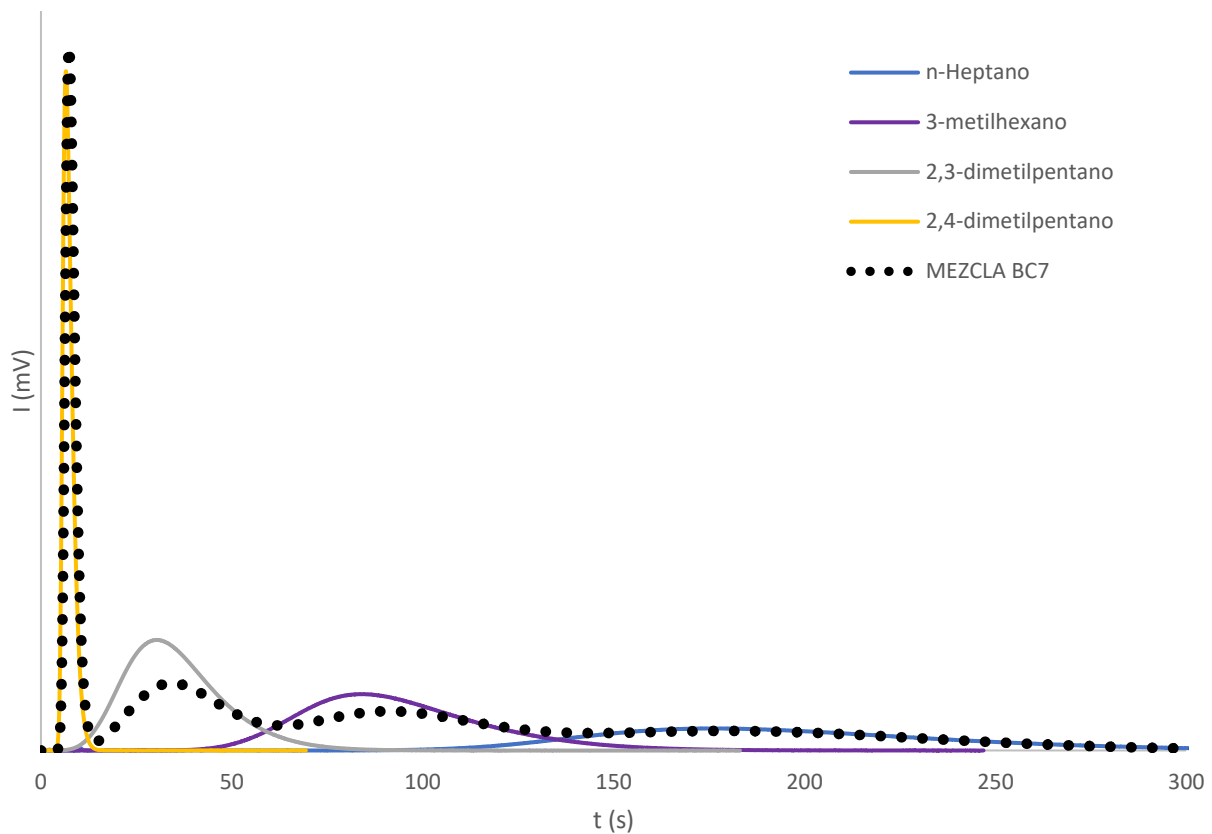


Figura 31. Comparación entre componentes puros y mezcla de componentes de isómeros de C7 en columna de ZSM-5.

Cuando se evalúa los cromatogramas que se obtiene de la fracción de C6, al utilizar la columna con STW (figura 32), y se comparan con los valores de factor de separación de α_{C6} (tabla 12), se puede observar la capacidad de separación de los componentes dirramificados de los monorramificados y los lineales que se producen con esta zeolita (valores de α_{C6} de 2,2-dimetilbutano y 2,3-dimetilbutano próximos a la unidad al ser los menos retenidos frente al 2-dimetilpentano y al n-hexano, con valores de α_{C6} más grandes) observando picos cromatográficos de los dirramificados separados de los monorramificados y de los lineales. A la vista de los valores de los factores de separación pareciera que la separación no es efectiva, sin embargo, al observar los picos cromatográficos tanto de la mezcla como de los componentes individuales se puede afirmar que se produce una separación óptima de dirramificados que se pueden aprovechar para etapas posteriores del refinado.

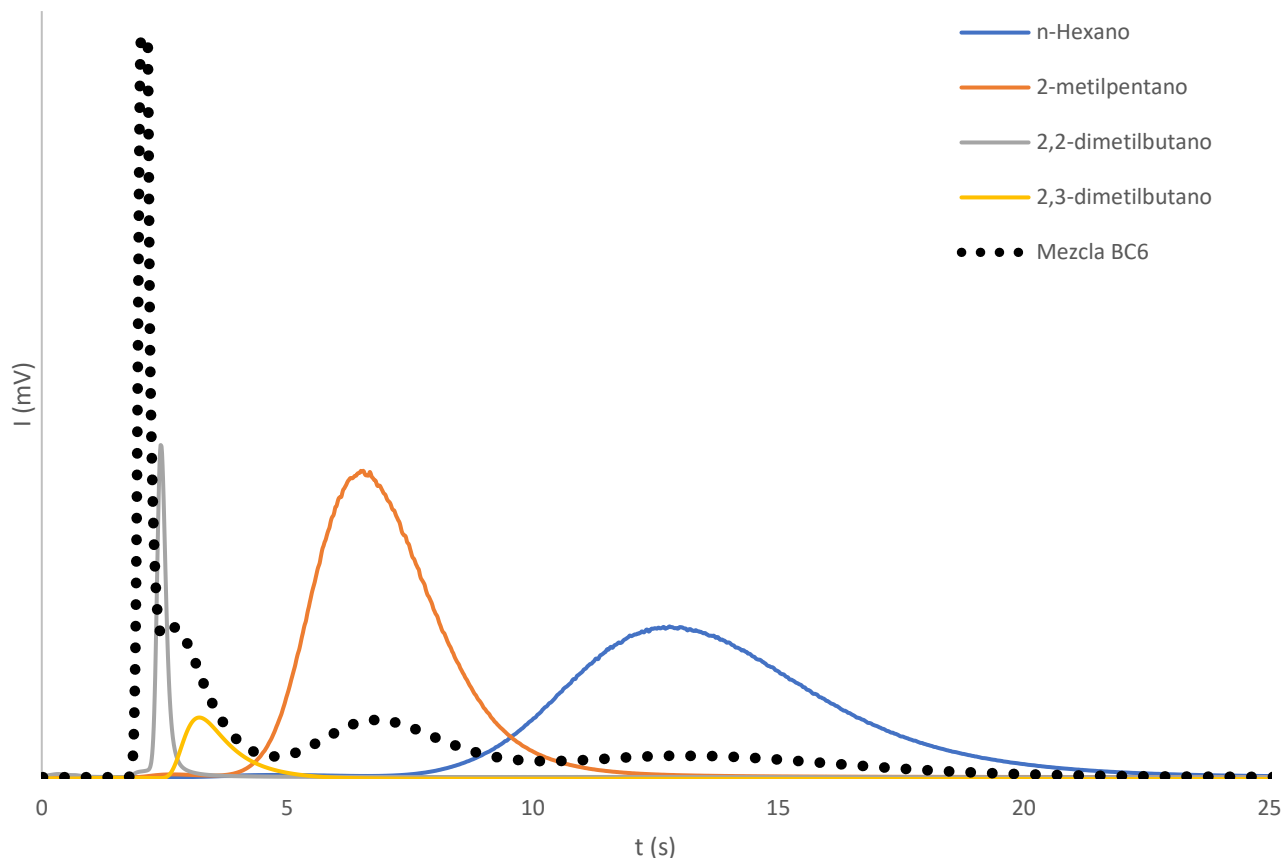


Figura 32. Comparación entre componentes puros y mezcla de componentes de isómeros de C6 en columna de STW

Finalmente, al observar los valores de los factores de separación de α_{C7} de la misma manera que se ha hecho para las series anteriores con zeolita ZSM-5 y STW puede parecer a primera vista que la separación será poco eficaz, pero al observar los cromatogramas se aprecia que se produce una separación entre componentes dirramificados, monorramificados y lineales. La separación es menos efectiva en el caso de los monorramificados, tal y como se observa en la *figura 33*, donde la señales aparecen solapadas, mientras que el componente lineal nC7 eluye con mejor separación del resto de componentes de la mezcla.

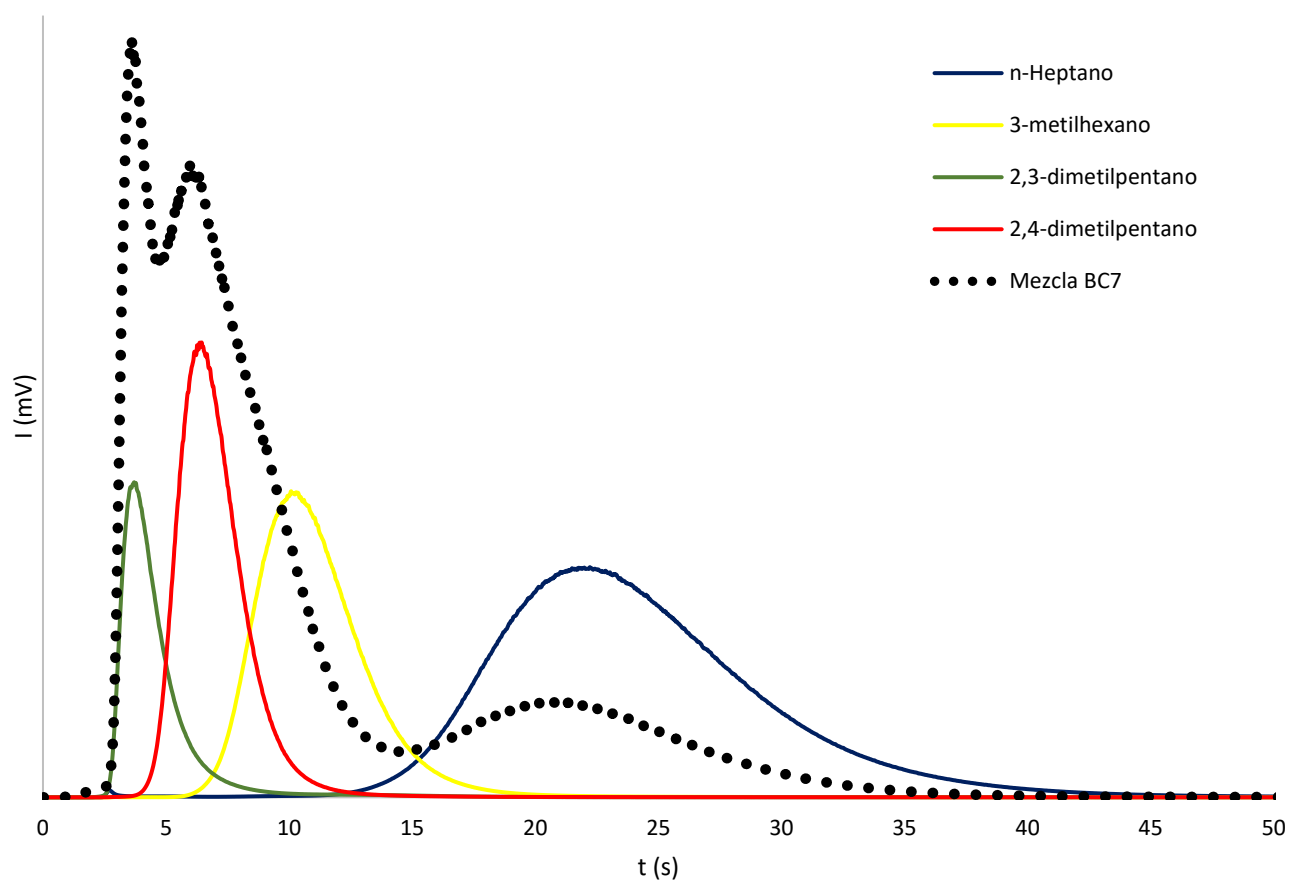


Figura 33. Comparación entre componentes puros y mezcla de componentes de isómeros de C7 en columna de STW.

5 CONCLUSIÓN

En este trabajo, se ha estudiado la capacidad de la zeolita STW pura sílice para llevar a cabo la separación cromatográfica de parafinas lineales y ramificadas de los isómeros de C6 y C7, y los resultados se han comparado con zeolita ZSM-5 de la misma composición. Para ello, se ha puesto a punto un método cromatográfico empleando columnas rellenas de las zeolitas y se han optimizado las condiciones experimentales de forma que, inyectando mezclas de los hidrocarburos, se pueda evaluar la separación de los componentes.

La zeolita STW muestra una gran capacidad de separación entre parafinas ramificadas y parafinas lineales, tanto para fracciones de hidrocarburos C6 como para fracciones de C7, con resultados comparables a la zeolita STW en este tipo de separaciones.

Los factores de separación (α) de las distintas parafinas empleando zeolita STW indican una mayor afinidad por parafinas lineales y monorramificadas frente a las parafinas dirramificadas, permitiendo discriminar entre los tres tipos de isómeros para la fracción C6 y en menor medida para la fracción C7. Los resultados son similares con zeolita ZSM-5, aunque mostrando mejores factores de separación entre parafinas monorramificadas y dirramificadas de la fracción C7. De todos modos, la ventaja que presenta la zeolita STW respecto a ZSM-5 es su mayor volumen de microporo y por tanto capacidad de adsorción.

La zeolita STW se presenta como un material alternativo para la separación de parafinas ligeras en el proceso de refinado del petróleo y puede favorecer la recirculación de las mismas hacia etapas de isomerización que puedan mejorar la calidad de la gasolina incrementando su número de octano. Estos resultados se pueden relacionar con los principios de la química sostenible como puede ser la mejora en la economía atómica, ya que se aprovecharía una mayor cantidad de parafinas que se pueda obtener de la corriente inicial y que se empleen en la composición final de la gasolina.

El máster de química sostenible me ha enseñado algunas de las infinitas posibilidades en las que se emplea la química para fomentar el desarrollo de la sociedad sin necesidad de generar residuos innecesarios o peligrosos. Por ejemplo, encontrar vías para mitigar los gases de efecto invernadero, alternativas energéticas como el empleo de células electroquímicas de diferente naturaleza o diferentes fuentes de energías alternativas, procesos de síntesis más eficientes y menos peligrosos (sustituyendo catalizadores como ácidos fuertes) o encontrando utilidades a aquellos residuos ya generados (biomasa como materia prima). En definitiva, la química puede y debe contribuir a encontrar esas soluciones que hoy en día son tan necesarias para preservar el entorno en el que vivimos, los ecosistemas que nos rodean y, no menos importante, a todos las personas que habitamos este planeta.

6 BIBLIOGRAFIA

- (1) Conti, J.; Holtberg, P.; Diefenderfer, J.; LaRose, A.; Turnure, J. T.; Westfall, L. *International Energy Outlook 2016 With Projections to 2040*; DOE/EIA-0484(2016); USDOE Energy Information Administration (EIA), Washington, DC (United States). Office of Energy Analysis, 2016. <https://doi.org/10.2172/1296780>.
- (2) Sarathy, S. M.; Farooq, A.; Kalghatgi, G. T. Recent Progress in Gasoline Surrogate Fuels. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *65*, 67–108. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.09.004>.
- (3) WOO - Chapter 3 - Oil demand. <https://woo.opec.org/chapter.php?chapterNr=207&tableID=202> (accessed 2022-06-27).
- (4) Abdellatif, T. M. M.; Ershov, M. A.; Kapustin, V. M.; Abdelkareem, M. A.; Kamil, M.; Olabi, A. G. Recent Trends for Introducing Promising Fuel Components to Enhance the Anti-Knock Quality of Gasoline: A Systematic Review. *Fuel* **2021**, *291*, 120112. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.120112>.
- (5) Laredo, G. C.; Trejo-Zarraga, F.; Jimenez-Cruz, F.; Garcia-Gutierrez, J. L. Separation of Linear and Branched Paraffins by Adsorption Processes for Gasoline Octane Number Improvement. *Recent Pat. Chem. Eng.* **2012**, *5*, 153–173. <https://doi.org/10.2174/2211334711205030001>.
- (6) *A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels | Elsevier Enhanced Reader.* <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0010218018301500?token=10183C0D8659ACC291BE41E6B2575258BA89B0636B286A04F5649135F0DA57F4B8A27CDE85417B0E247D968D78ABCBAE&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220515182437> (accessed 2022-05-15). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.03.038>.
- (7) Pérez-Botella, E.; Misturini, A.; Sala, A.; Palomino, M.; Corma, A.; Sastre, G.; Valencia, S.; Rey, F. Insights into Adsorption of Linear, Monobranched, and Dibranched Alkanes on Pure Silica STW Zeolite as a Promising Material for Their Separation. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124* (49), 26821–26829. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08517>.
- (8) Viswanathan, B. Chapter 2 - Petroleum. In *Energy Sources*; Viswanathan, B., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2017; pp 29–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00002-2>.
- (9) *Resultados búsqueda textual - Portal INSST - INSST.* Portal INSST. <https://www.insst.es/resultados-busqueda-textual> (accessed 2022-06-19).
- (10) Kwok, E.; Takemoto, C.; Chew, A. Methods for Estimating Maximum Incremental Reactivity (MIR) of Hydrocarbon Solvents and Their Classification. **2015**.
- (11) *Experimental and theoretical analysis of iso-butane recovery from linear paraffinic hydrocarbons by adsorption on 5A zeolite | Elsevier Enhanced Reader.* <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S187551001530158X?token=90E86E3D90CD72B3690B0BD58DB62A213C526B379B9B4DE4E280C4417E7F8033B59465B34574D2BCA392DE050BA1FD5E&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220515223426> (accessed 2022-05-16). <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.09.023>.
- (12) Sholl, D. S.; Lively, R. P. Seven Chemical Separations to Change the World. *Nature* **2016**, *532* (7600), 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
- (13) Wang, Y.; Peh, S.; Zhao, D. Alternatives to Cryogenic Distillation: Advanced Porous Materials in Adsorptive Light Olefin/Paraffin Separations. *Small* **2019**, *15*. <https://doi.org/10.1002/smll.201900058>.
- (14) Pérez-Botella, E.; Palomino, M.; Valencia, S.; Rey, F. Zeolites and Other Adsorbents. In *Nanoporous Materials for Gas Storage*; Kaneko, K., Rodríguez-Reinoso, F., Eds.; Springer Singapore: Singapore, 2019; pp 173–208. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_7.

- (15) *Comprehensive evaluation of 3A, 4A, 5A, and 13X zeolites for selective 1-octene adsorption over n-octane* | Elsevier Enhanced Reader. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1226086X22001241?token=AFDE6852F7E11D3128B161EAF95F3D940B46969516BBAD75FCA6797DF9B0C2295015C8F98CE1EF4D3D505D449CBF7DE6&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220515223952> (accessed 2022-05-16). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.03.003>.
- (16) *Global refinery catalysts markets, 2014-2019: 2020-2025 - increasing adoption of zeolites as an effective refinery catalyst driving market growth* | Elsevier Enhanced Reader. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1351418021000039?token=25006A3C1997F260309EBFCBACB561B5E7ABE5D7216E9FD4536E6634FA753A9A5C8ED476B8B54F8F928FC0074DD7770F&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220703162226> (accessed 2022-07-03). <https://doi.org/10.1016/j.focat.2021.01.003>.
- (17) *Insights on the zeolite global market to 2027 - by type, application, and region* | Elsevier Enhanced Reader. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1351418022000915?token=DF5B00C6F27FE80586DAD257B1ABFD721133145CFE1CEE1C1C506F5B1C51A05C578CBD3D695EE5843EEC04A9B7A55A2F&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220703163628> (accessed 2022-07-03). <https://doi.org/10.1016/j.focat.2022.03.003>.
- (18) Daems, I.; Leflaive, P.; Méthivier, A.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Influence of Si:Al-Ratio of Faujasites on the Adsorption of Alkanes, Alkenes and Aromatics. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96* (1), 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.06.029>.
- (19) Huddersman, K.; Klimczyk, M. Separation of Hexane Isomers on Zeolites Mordenite and Beta. *J Chem Soc Faraday Trans* **1996**, *92* (1), 143–147. <https://doi.org/10.1039/FT9969200143>.
- (20) 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.* **1997**, *36* (1), 137–143. <https://doi.org/10.1021/ie960472f>.
- (21) *MFI: Framework Type*. <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI> (accessed 2021-09-13).
- (22) *MFI: Framework image*. https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework_image.php?FWimages=MFI_proj_010.jpg (accessed 2022-05-16).
- (23) 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* **1998**, *102* (23), 4588–4597. <https://doi.org/10.1021/jp980674k>.
- (24) Ocakoglu, R. A.; Denayer, J. F. M.; Marin, G. B.; Martens, J. A.; Baron, G. V. Tracer Chromatographic Study of Pore and Pore Mouth Adsorption of Linear and Monobranched Alkanes on ZSM-22 Zeolite. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (1), 398–406. <https://doi.org/10.1021/jp0264533>.
- (25) *STW: Framework Type*. <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=STW> (accessed 2021-09-16).
- (26) *STW: Framework Type*. <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=STW> (accessed 2021-09-13).
- (27) Ruthven, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; 1984.
- (28) GARCIA-GUTIERREZ, J. L.; Laredo, G. Molecular Size Evaluation of Linear and Branched Paraffins from the Gasoline Pool by DFT Quantum Chemical Calculations. *Fuel* **2004**, *83*, 2183–2188.
- (29) Lu, P.; Gómez-Hortigüela, L.; Xu, L.; Cambor, M. A. Synthesis of STW Zeolites Using Imidazolium-Based Dications of Varying Length. *J Mater Chem A* **2018**, *6* (4), 1485–1495. <https://doi.org/10.1039/C7TA10002G>.

- (30) Kitamura, M.; Ichihashi, H.; Tojima, H. Process for Producing Epsilon-Caprolactam and Activating Solid Catalysts Therefor. EP0494535A1, July 15, 1992.
- (31) Coning, P. de; Swinley, J. Chapter 8 - GC Detectors. In *A Practical Guide to Gas Analysis by Gas Chromatography*; Coning, P. de, Swinley, J., Eds.; Elsevier, 2019; pp 247–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818888-0.00008-5>.
- (32) *Principios de análisis instrumental (7a. ed.)* - Universitat Politècnica de València. https://polibuscador.upv.es/discovery/fulldisplay?docid=cdi_proquest_ebookcentral_EBC5884949&context=PC&vid=34UPV_INST:bibupv&lang=es&search_scope=MyInst_and_CI&adaptor=Primo%20Central&query=any,contains,principios%20de%20análisis%20instrumental&offset=0 (accessed 2021-09-15).
- (33) Poole, C. F. Chapter 12 - Conventional Detectors for Gas Chromatography. In *Gas Chromatography (Second Edition)*; Poole, C. F., Ed.; Handbooks in Separation Science; Elsevier: Amsterdam, 2021; pp 343–369. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820675-1.00001-0>.
- (34) Search | Agilent. <https://www.agilent.com/search/?N=900015591&Ntt=3430+gc> (accessed 2021-09-15).
- (35) Benyahia, F.; O'Neill, K. E. Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes. *Part. Sci. Technol.* **2005**, *23* (2), 169–177. <https://doi.org/10.1080/02726350590922242>.
- (36) CODATA Value: molar gas constant. <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?r> (accessed 2021-09-13).
- (37) CODATA Value: Molar Gas Constant.