

Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Química



**HIDRODESCLORINACIÓN CATALÍTICA DE BIFENILOS POLICLORADOS
EMPLEANDO CARBUROS DE VANADIO.**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br.
Alexandra David García
Bastidas, para optar por el
título de Licenciado en
Química.

Caracas, Octubre de 2009



Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Hidrodesclorinación Catalítica de Bifenilos Policlorados empleando Carburos de Vanadio”**. Presentado por la Br. Alexandra David García Bastidas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino J. Betancourt F.

(Tutor)

Prof. Miguel La Rosa

(Jurado)

Lic. Ester Monroy

(Jurado)



Yo, el Dr. Paulino Betancourt, Investigador del Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certifico que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“Hidrodesclorinación Catalítica de Bifenilos Policlorados empleando Carburos de Vanadio”

Que presenta la Br. Alexandra David García Bastidas, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 30 de Octubre de 2009

Dr. Paulino J. Betancourt F.

(Tutor)



RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de una serie de catalizadores no soportados de carburos de níquel–vanadio, preparados mediante el método de reducción a temperatura programada (TPR) de VCl_3 y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, utilizando una mezcla carburante 20% de gas natural en hidrógeno. Las relaciones atómicas de Ni/Ni+V empleadas para la preparación de los carburos de vanadio fueron 0; 0.15; 0.21; 0.35; 0.62 y 1. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a una temperatura 750 °C y una velocidad de calentamiento de 18°C/min. Los sólidos fueron caracterizados por: difracción de rayos X (DRX), área específica (BET), volumen de poro y Microscopía Auger de Barrido (SAM).

El análisis por difracción de rayos X mostró la presencia de carburos de vanadio, específicamente la fase V_8C_7 , así como óxido de vanadio (V_2O_3) y níquel metálico (Ni). Por su parte, el análisis por BET indicó que se lograron obtener catalizadores con altas áreas superficiales ($96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Los catalizadores fueron evaluados en la reacción catalítica de hidrodesclorinación (HDCI) de Bifenilos Policlorados (BPC). Esta se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a 350 °C y una presión de hidrógeno de 540 psi. La concentración que se utilizó de BPC fue de 560 ppm. El proceso de pre-sulfuración se realizó *in situ* a presión atmosférica de hidrógeno y una temperatura de 350°C.

Los catalizadores que se mostraron activos para la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados, fueron los que poseían una relación Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21, con valores de conversión relativamente altos con 49 y 69 %, respectivamente. Se obtuvo como productos de reacción, benceno y ciclohexano.

De los resultados logrados, se puede indicar que el comportamiento presentado sigue el modelo del Control Remoto, mostrando la existencia de sinergia entre las fases de níquel y vanadio en la reacción de hidrodesclorinación de Aroclor 1260.



DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a...

Mi madre Mary Carmen Bastidas,

Mi hermana Laura García Bastidas,

Mi tío Luis Alberto Bastidas,

Mi abuela Ernestina de Bastidas,

Mi tía Margarita del Carmen Bastidas,

Mi madrina Coromoto Texier y a

Mi gran amigo Renny Rodríguez.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por ser mi mejor amigo, mi fortaleza, darme todo lo que tengo y no dejarme caer nunca.

A mi madre Mary Carmen Bastidas y mi tío Luis Bastidas por ser un gran apoyo y estar conmigo incondicionalmente, gracias porque sin ustedes y sus enseñanzas no estaría aquí y no sería quien soy ahora.

Al Dr. Paulino Betancourt por asesorarme a lo largo de mi tesis y acompañarme en este camino que hoy culmina con el presente proyecto, gracias por compartir su conocimiento conmigo.

Al Profesor Marcos Rosa por ayudarme a lo largo de la tesis desinteresadamente y brindarme su amistad.

A mi madrina Coromoto Texier, por su ayuda y apoyo desde mi niñez hasta ahora, y su confianza en mí.

Al señor Armando Plaza, Myloa Morgado y el profesor Santiago Marrero por su apoyo, y ayuda en momentos importantes durante la elaboración de la parte experimental de mi proyecto.

A mis amigos de la universidad: Angie, Manuel, Seila, Miguel, e Ibelise por permitirme conocerlos y ser parte de su vida. Por ayudarme y estar conmigo a lo largo de la carrera, y aún después...

A Renny Rodríguez, por aconsejarme, escucharme, regañarme, estresarse conmigo, y a la vez compartir risas y llantos en todo este tiempo... gracias por ser quien eres y formar parte de mi vida, espero sigas estando en ella por muchos años más....

A mis compañeros de trabajo de laboratorio Keyla, Elvimar, Susana, Vanessa y Randolph, por su apoyo y ayuda mientras desarrollaba mi proyecto.

Finalmente, gracias a todas las personas que se cruzaron en este camino y que me dieron palabras de aliento y apoyo.

Gracias a todos!!!
Gracias por ayudarme a lograrlo.
Los quiero mucho.



INDICE GENERAL

	Pág.
Resumen	III
Indice de tablas	X
Indice de figuras	XII
CAPITULO I	
INTRODUCCIÓN	14
CAPITULO II	
MARCO TEÓRICO	
2.1) Bifenilos Policlorados.	16
2.1.1) Estructura Molecular de los Bifenilos Policlorados.	16
2.1.2) Clasificación de los Bifenilos Policlorados.	17
2.1.2.1) Según la IUPAC.	17
2.1.2.2) Según su concentración.	19
2.1.3) Características fisicoquímicas de los Bifenilos Policlorados.	20
2.1.4) Producción de Bifenilos Policlorados.	23
2.1.5) Usos de los Bifenilos Policlorados.	25
2.1.6) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados.	26
2.1.7) Normativas y regulaciones para el tratamiento y transporte de BPC.	28
2.1.7.1) Disposiciones Internacionales.	28
2.1.7.2) Disposiciones legales en Venezuela.	31



2.1.8)	Situación de los Bifenilos Policlorados en Venezuela.	32
2.1.9)	Técnicas utilizadas para el tratamiento y eliminación de los BPC.	33
2.2)	Hidrotratamiento.	37
2.2.1)	Catalizadores para Hidrotratamiento.	38
2.2.2)	Caracterización de catalizadores.	39
2.2.3)	Características de los carburos de los metales de transición.	40
2.2.4)	Métodos de preparación de los Carburos de los metales de transición.	41
2.2.5)	Características generales de los Carburos de vanadio.	42
CAPITULO III		
ANTECEDENTES		44
CAPITULO IV		
OBJETIVOS		47
CAPITULO V		
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		
5.1)	Reactivos y equipos.	48
5.2)	Síntesis del catalizador másico	50
5.2.1)	Síntesis de los Carburos de Vanadio promovidos con níquel.	50



5.2.2)	Descripción y Funcionamiento de la Unidad de Reducción a Temperatura Programada (TPR).	52
5.2.3)	Tratamiento realizado para la recuperación del catalizador de relación de masas atómicas Ni/Ni+V de 1 luego del proceso de síntesis.	54
5.3)	Caracterización de los catalizadores.	55
5.3.1)	Difracción de Rayos X (DRX)	55
5.3.2)	Área específica (BET) y Volumen de Poro	55
5.3.3)	Microscopía Auger de Barrido (SAM)	55
5.4)	Pre-sulfuración del Catalizador y Reacción de Hidrodesclorinación Catalítica de BPC.	56
5.4.1)	Descripción y Funcionamiento de la Unidad de Hidrotratamiento.	58
5.4.2)	Análisis de los Productos de Reacción.	59

CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSION

6.1)	Análisis de los Catalizadores.	61
6.1.1)	Determinación de las fases cristalinas por DRX, para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.	61
6.1.2)	Temperatura de síntesis de los carburos de vanadio.	66
6.1.3)	Determinación del área específica y del volumen de poro para los diferentes catalizadores sintetizados.	66



6.1.4)	Microscopía Auger de Barrido.	67
6.1.5)	Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados.	69
CAPITULO VII		
CONCLUSIONES		74
RECOMENDACIONES		75
BIBLIOGRAFÍA		76
APÉNDICES		80



INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Nombres comunes de los Bifenilos Policlorados.	18
Tabla 2.	Sistema de clasificación de ppm basado en las regulaciones de los Estados Unidos.	19
Tabla 3.	Sistema de clasificación de porcentaje en peso basado en las regulaciones de Suecia.	19
Tabla 4.	Características fisicoquímicas de los Bifenilos Policlorados.	20
Tabla 5.	Características fisicoquímicas de los congéneres.	21
Tabla 6.	Características fisicoquímicas de algunas mezclas.	22
Tabla 7.	Nombres de las marcas más conocidas que producían Bifenilos Policlorados.	23
Tabla 8.	Uso más frecuente de los BPC.	25
Tabla 9.	Marco regulatorio Internacional y Repercusión Nacional e Internacional de los BPC.	29
Tabla 10.	Normas y características de los principales reglamentos que rigen a Venezuela respecto a la manipulación de los BPC.	31
Tabla 11.	Ventajas y desventajas de la tecnología de eliminación y tratamiento de BPC.	34
Tabla 12.	Tipos de reacciones de Hidrotratamiento y su función principal.	37
Tabla 13.	Métodos generales de síntesis de los Carburos de los metales de transición.	41
Tabla 14.	Reactivos utilizados en la síntesis y evaluación catalítica de los carburos de vanadio.	48



Tabla 15. Cantidad pesada de las sales VCl_3 y $Ni(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ para la preparación de las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.	50
Tabla 16. Resumen de las condiciones experimentales para la reacción de carburización vía Reducción a Temperatura programada.	51
Tabla 17. Comparación de la cantidad pesada de las sales VCl_3 y $Ni(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ y la cantidad obtenida luego del proceso de síntesis de los Carburos de Vanadio.	54
Tabla 18. Resumen de las condiciones experimentales para la reacción de Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados.	57
Tabla 19. Condiciones de trabajo del Cromatógrafo.	59
Tabla 20. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Ni/Ni+V.	61
Tabla 21. Área específica y volumen de poro de los catalizadores.	67
Tabla 22. Productos de reacción y los porcentajes de conversión, obtenidos para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.	71



INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular de los BPC y esquema de las posibles orientaciones de los átomos de cloro en los anillos.	16
Figura 2. Configuración no coplanar	17
Figura 3. Configuración planar.	17
Figura 4. Reacción de cloración del Bifenilo.	23
Figura 5. Grado de concentración de BPC en ppm en cada elemento de la cadena alimenticia acuática en los grandes lagos.	27
Figura 6. Cantidades de BPC reportadas a nivel nacional	33
Figura 7. Equipo para la Reducción del catalizador de Carburo de Vanadio a Temperatura Programada.	52
Figura 8. DFP del equipo utilizado para la Reducción del catalizador de Carburo de Vanadio a Temperatura Programada.	53
Figura 9. Equipo para la reacción de Hidrodesclorinación catalítica de los Bifenilos Policlorados.	57
Figura 10. DFP del equipo a usar para la reacción de Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados.	58
Figura 11. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.	62
Figura 12. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.15.	62



- Figura 13. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.21. 63
- Figura 14. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.35. 63
- Figura 15. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador Sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.62. 63
- Figura 16. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 1. 64
- Figura 17. Patrones de difracción de Rayos – X, para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V. 65
- Figura 18. Espectros de Auger de los sólidos sintetizado con una relación a) Ni/(Ni+V) de 0; b) una relación Ni/(Ni+V) de 0,62. 68
- Figura 19. Micrografías de barrido realizadas en el SAM para los sólidos sintetizados con una relación a) Ni/Ni+V de 0 y, b) Ni/Ni+V de 0.62. 69
- Figura 20. Porcentaje de conversión vs tiempo de reacción para la relación Ni/Ni+V de 0.15. 69
- Figura 21. Porcentaje de conversión vs tiempo de reacción para la relación Ni/Ni+V de 0.21. 70
- Figura 22. Comparación de los valores de conversión obtenidos para las diferentes relaciones Ni/Ni+V. 71
- Figura 23. Comparación de los diferentes porcentajes de conversión vs las diferentes relaciones de Ni/Ni+V. 73



CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

En el transcurso del tiempo las sustancias químicas han ganado terreno en la sociedad contemporánea, y le han dado al hombre los conocimientos necesarios para avanzar en el campo de la ciencia y la tecnología, aunque también le han concedido graves problemas tanto económicos como de salud, los cuales han condicionado su calidad de vida. Dentro de estas sustancias, que ponen en peligro la vida tanto del hombre como del planeta se encuentran los denominados, compuestos orgánico persistentes, (COP's), los cuales debido a sus características fisicoquímicas, resisten en grado variable la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que causa que su vida media en el ambiente sea elevada.

Un tipo de compuestos orgánico-persistentes, son los bifenilos policlorados (BPC), los cuales se caracterizan por tener una elevada persistencia en el ambiente, resistencia al calor, estabilidad química, baja presión de vapor, alta constante dieléctrica y no ser inflamable; lo que les confiere aplicaciones en fluidos dieléctricos, lubricantes, selladores, pinturas, adhesivos y otros. Su producción a nivel industrial se inició en 1929 pero fue hasta 1966 que se obtuvo evidencia de su toxicidad y bioacumulación. A partir de esta década, la comunidad científica mundial, los reconoció como una amenaza, y por tal motivo se comenzó a convocar a todos los países y organizaciones internacionales a tomar acciones para manejarlos de manera adecuada, con el fin de minimizar la exposición del hombre y del ambiente a emisiones de estos.

La degradación de los BPC se puede hacer por varias técnicas éstas son, la incineración, la vitrificación in situ, el sistema de arco plasmático, oxidación química, solidificación y estabilización, biorremediación y la hidrodeshlorinación, ésta última debido a su bajo costo, y al hecho de que no genera residuos, ni dioxinas y/o



furanos, será la técnica empleada en la presente investigación para realizar el tratamiento de los mismos.

La técnica de eliminación escogida se combinará con el uso de carburos, debido a la gran importancia a nivel industrial que han adquirido estos catalizadores en los últimos tiempos, gracias a su alta estabilidad química y térmica a elevadas temperaturas, su extrema dureza, alto punto de fusión, y el hecho de que pueden ser producidos con altas áreas superficiales.

En el presente trabajo, se realizaron medidas de reactividad en la hidrodeshlorinación (HDCI) de bifenilos policlorados (BPC), sobre los catalizadores no soportados, de carburos de níquel–vanadio, preparados con una mezcla carburante de 20% gas natural en hidrógeno y diferentes relaciones de masas atómicas de Ni/Ni+V, por el método de reducción a temperatura programada. (TPR) y caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), Área específica, (BET) y Microscopía Auger de Barrido (SAM).

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1) Bifenilos policlorados.

Los Bifenilos Policlorados (BPC) son un tipo de productos químicos orgánicos sintéticos, los cuales poseen la siguiente fórmula química $C_{12}H_{10-R}Cl_R$, siendo R el número de átomos de cloro en el intervalo de 1 a 10. [1]

2.1.1) Estructura Molecular de los Bifenilos Policlorados:

Su estructura química general se muestra a continuación:

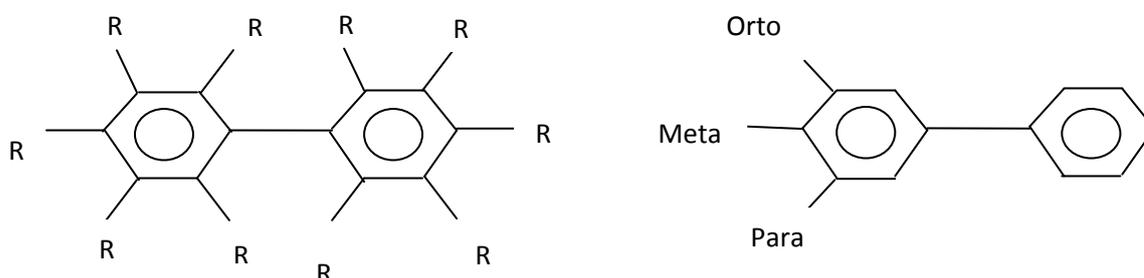


Figura 1. Estructura molecular de los BPC y esquema de las posibles orientaciones de los átomos de cloro en los anillos. [2]

Estos están compuestos por dos anillos bencénicos y 10 posiciones a ser ocupadas por los sustituyentes, estas están representadas como R en la figura (siendo R= Cl o H) [1]. Cuando este posee un solo átomo de cloro en su estructura se conoce como Bifenilo Monoclorado $C_{12}H_9Cl$ y cuando posee 10 átomos de cloro se le denomina Bifenilo Decaclorado. $C_{12}Cl_{10}$. Los diferentes compuestos que se pueden obtener en ese intervalo son conocidos como congéneres y van a presentar variaciones de uno a otro en diversas propiedades tales como, lipofilidad, (afinidad por los lípidos), fusión, inflamabilidad, conductividad eléctrica, presión de vapor, solubilidad en agua,

aparición desde líquido incoloro aceitoso a líquido viscoso oscuro y de resinas amarillas a negras. [2]

Cuando los átomos de cloro ocupan la posición orto en el anillo, (Figura 2) adquieren una estructura no coplanar debido a la repulsión de los electrones de valencia, generándose un ángulo de torsión entre los anillos de modo que estos no se encuentren en el mismo plano. Por el contrario cuando esta posición no es ocupada (Figura 3) ambos anillos permanecen en el plano, a este hecho se le denomina planaridad. Este último tipo de configuración, les confiere una mayor toxicidad a los BPC ya que pueden ingresar más fácilmente a los tejidos de los organismos vivos [2]

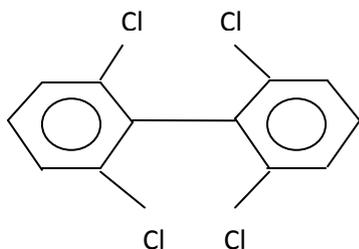


Figura 2. Configuración no coplanar [2]

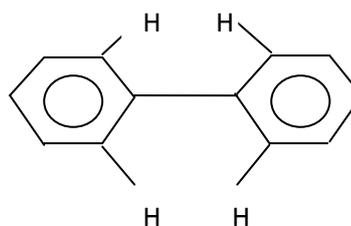


Figura 3. Configuración planar [2]

2.1.2) Clasificación de los Bifenilos Policlorados. [3]

2.1.2.1) Según la IUPAC.

Los nombres de los BPC están clasificados, según la IUPAC, en tres tipos:

Los **homólogos**: que se refieren al nombre general dependiendo del número de cloruros que posea. [3]

Los **congéneres**: son las familias de igual R, e incluyen, todas las posibilidades de ubicación de los átomos de cloro dentro de las 10 posiciones posibles. [1]

Las **mezclas**: las cuales se refieren a nombres comerciales. [3]



En la tabla 1 se encontrarán unos ejemplos de homólogos, congéneres y mezclas, para los Bifenilos Policlorados.

Tabla 1. Nombres comunes de los Bifenilos Policlorados. [3]

Nombre.	Tipo.
Monoclorobifenilo.	Homólogo.
Diclorobifenilo.	Homólogo.
Triclorobifenilo.	Homólogo.
Tetraclorobifenilo.	Homólogo.
Pentaclorobifenilo.	Homólogo.
Hexaclorobifenilo.	Homólogo.
Heptaclorobifenilo.	Homólogo.
Octaclorobifenilo.	Homólogo.
Nonaclorobifenilo.	Homólogo.
Decaclorobifenilo.	Homólogo.
2 – Clorobifenilo.	Congénere.
2,2',3,3',4,4',5,6'- Octaclorobifenilo.	Congénere.
Aroclor 1254.	Mezcla.

Existe un total de 209 congéneres, pero solo aproximadamente 130 de éstos son comerciales. [3] La identificación de estas sustancias se hace en base al porcentaje en peso de cloro, el cual variará según las condiciones de síntesis de 21% a 68%. [2]



2.1.2.2) Según su concentración.

Muchos países tales como Australia, Alemania, Suecia y Estados Unidos entre otros han desarrollado sistemas de clasificación para los fluidos y materiales que contienen BPC, con el fin de crear herramientas útiles para el manejo de estas sustancias, así como para establecer condiciones de seguridad en el ambiente de trabajo al momento de utilizarlos. Dos ejemplos de sistemas de clasificación para los BPC se muestran a continuación: [5]

Tabla 2. Sistema de clasificación de partes por millón por peso (ppm) basado en las regulaciones de los Estados Unidos. [1]

> 500 ppm	sustancia "pura" de BPC (regulada).
50 a 500 ppm	sustancia contaminada por BPC (regulada).
5 a 50 ppm	sustancia contaminada por BPC (potencialmente regulada).
< 5 ppm	sin BPC.

Tabla 3. Sistema de clasificación de porcentaje en peso basado en las regulaciones de Suecia. [1]

0,1% por peso.	Sustancia contaminada por BPC (regulada).
Las regulaciones sobre BPC generalmente se aplican a los equipos que contienen:	
> 500 litros de > 0,1% por peso de BPC líquido.	
>0,5 kg. de BPC líquido al 100%.	

Países como Alemania, Australia, Canadá, Estados Unidos, Reino Unido, Suecia e incluso Venezuela, consideran como el nivel de referencia para la regulación de BPC's en los aceites y otros residuos el valor de 50 ppm (parte por millón por peso, que se expresa también como miligramo por kilogramo, o mg/kg), materiales que presenten un valor mayor al indicado deben manejarse de acuerdo con las



regulaciones específicas. La determinación de estos niveles de concentración es muy útil ya que permite la elección del método de eliminación mas adecuado. [1]

2.1.3) Características fisicoquímicas.

Las principales características de los Bifenilos Policlorados son su resistencia a la degradación térmica, química y biológica, así como también sus excelentes propiedades dieléctricas [1]. En las tablas 4, 5 y 6 se presentan estas características y otras generales de los Bifenilos como de sus congéneres y algunas mezclas. [2]

Tabla 4. Características fisicoquímicas de los Bifenilos Policlorados. [2]

Parámetro.	Características.
Estado físico	Líquido a temperatura ambiente.
Densidad	1.182-1.566 g/mL.
Solubilidad en agua	Baja entre 1.08×10^{-5} y 9.69×10^{-10} mol/L.
Solubilidad en aceites y solventes orgánicos	Alta.
Solubilidad en lípidos	Rápidamente absorbidos por tejidos grasos.
Coefficiente de partición log K_{ow}	4.46 – 8.18 ^[1]
Punto de inflamación	Alto 170 – 380 °C (no explosivos).
Presión de vapor	Baja (semivolátiles), forman vapores mas pesados que el aire.
Constante dieléctrica	Alta (baja conductividad eléctrica).
Estabilidad térmica	Alta resistencia al fuego (piroresistentes) con temperatura de inflamabilidad elevada.



Estabilidad química	Resistentes a la oxidación, ácidos, bases y otros agentes químicos.
Color	BPC comerciales son de color amarillo claro u oscuro. Congéneres individuales son incoloros y a menudo cristalinos.

^[1] El Convenio de Estocolmo, establece que una sustancia se considera bioacumulable si el log K_{ow} es superior a 5

Tabla 5. Características fisicoquímicas de los homólogos. [2]

Homólogos.	Peso molecular (g/mol).	Presión de vapor (Pa).	Solubilidad en agua (g/m ³).	Log K_{ow} .
Monoclorobifenilo.	188.7	0.9 – 2.5	1.21 – 5.5	4.3 – 4.6
Diclorobifenilo.	223.1	0.008 – 0.60	0.06 – 2.0	4.9 – 5.3
Triclorobifenilo.	257.5	0.003 – 0.22	0.015 – 0.4	5.5 – 5.9
Tetraclorobifenilo.	292.0	0.002	0.0043 – 0.010	5.6 – 6.5
Pentaclorobifenilo.	326.4	0.0023 – 0.051	0.004 – 0.02	6.2 – 6.5
Hexaclorobifenilo.	360.9	0.0007 – 0.012	0.0004 – 0.0007	6.7 – 7.3
Heptaclorobifenilo.	395.3	0.00025	0.000045	6.7 – .0
Octaclorobifenilo.	429.8	0.0006	0.0002 – 0.0003	7.1
Nonaclorobifenilo.	464.2	-	0.00018 – 0.0012	7.2 – 8.16
Decaclorobifenilo.	498.7	0.00003	0.000001	8.26



Tabla 6. Características fisicoquímicas de algunas mezclas. [2]

Mezclas (Aroclor)	Apariencia	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³) 25 °C	Solubilidad (mg/L) 24 °C	Presión de vapor (mmHg) 25 °C	K _{ow}
1016	Aceite claro, móvil.	257.9	1.33	0.42	4.00 x 10 ⁻⁴	5.6
1221	Aceite claro, móvil.	200.7	1.15	0.59	6.70 x 10 ⁻³	4.7
1232	Aceite claro, móvil.	232.2	1.24	0.45	4.06 x 10 ⁻³	5.1
1242	Aceite claro, móvil.	266.5	1.35	0.34	4.06 x 10 ⁻⁴	5.6
1248	Aceite claro, móvil.	299.5	1.41	0.06	4.94 x 10 ⁻⁴	6.2
1254	Aceite viscoso, amarillo claro.	328	1.50	0.057	7.71 x 10 ⁻⁵	6.5
1260	Resina pegajosa amarilla clara.	375.7	1.58	0.08	4.05 x 10 ⁻⁵	6.8
1262	-	389	-	0.052	-	-
1268	-	453	-	0.30	-	-

En general, los BPC con valores altos de solubilidad en agua son dispersados rápidamente a través de los componentes no lipídicos del medio ambiente, tendiendo a ser móviles en suelo, sedimento y agua subterránea. A mayor presión de vapor se tiene una mayor probabilidad que el BPC exista en estado gaseoso. El

coeficiente de partición octanol-agua, K_{OW} , nos indica la afinidad de una sustancia química por el material liposoluble. [2]

2.1.4) Producción de Bifenilos Policlorados.

Los Bifenilos Policlorados fueron sintetizados por primera vez en la mitad del siglo XIX a escala de laboratorio y comercialmente fueron fabricados desde 1950 aproximadamente. Estos se obtenían mediante la cloración progresiva del Bifenilo en presencia de un catalizador adecuado (por ejemplo: Cloruro de Hierro III, $FeCl_3$), tal como se muestra en la figura 4. [2]

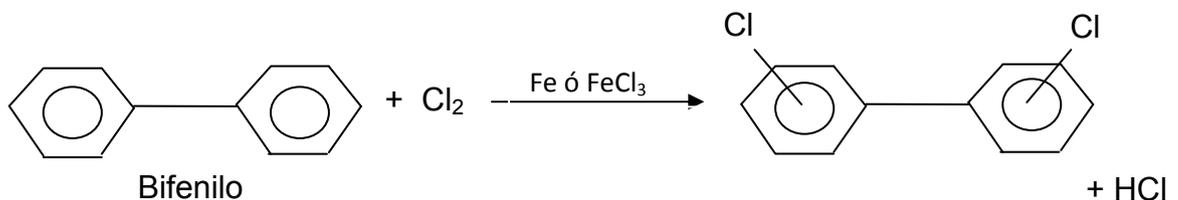


Figura 4. Reacción de cloración del Bifenilo. [2]

Los países que fabricaban BPC eran Austria, China, Checoslovaquia, Francia, Alemania, Italia, Japón, la Federación Rusa, España, Reino Unido y Estados Unidos. Se estima que la cantidad de BPC producida entre 1930 y 1980 fue de 1.200.000 toneladas, de las cuales 400.000 se depositaron en los océanos y 800.000 en aparatos de servicio [3]. Incluso después de que en 1976 se prohibiese en Estados Unidos la fabricación, venta y distribución de BPC, se continuó su producción. Es así como entre 1980 y 1984 la producción mundial se mantuvo en 16.000 toneladas al año y entre 1984 y 1989, en 10.000 toneladas/año. [1] Las marcas más conocidas que producían Bifenilos Policlorados son mostradas en la tabla 7: [3]

Tabla 7. Nombres de las marcas más conocidas que producían Bifenilos Policlorados. [3]

Marca.	Compañía.	País.
Aroclor.	Monsanto.	U.S.A.



Asbestol.	American Corporation.	U.S.A.
Chlorestol.	Allis Chalmer.	U.S.A.
Diaclor.	Sangamo Electric.	U.S.A.
Dykanol.	Cornell Dubilier.	U.S.A.
Elemex.	McGraw Edison.	U.S.A.
Hyvol.	Aerovox.	U.S.A.
Inerteen.	Westinghouse Electric.	U.S.A.
No-Flamol.	Wagner Electric.	U.S.A.
Pyranol.	General Electric.	U.S.A.
Saf-T-Kuhl.	Kuhlmen Electric.	U.S.A.
Pyroclor.	Monsanto.	Inglaterra.
Clophen.	Bayer A.G.	Alemania.
Phenoclor.	Prodelec.	Francia.
Phyralene.	Prodelec.	Francia.
Kennechlor.	Mitsubishi.	Japón.
Santotherm.	Mitsubishi.	Japón.
Kaneclor.	Kanegafuchi.	Japón.
Fenclor.	Caffaro.	Italia.
DK.	Caffaro.	Italia.
Sovol.	Sovol.	U.R.S.S.
Delor.	Chemko.	Checoslovaquia.

Los Bifenilos Policlorados usualmente contenían una mezcla de congéneres y eran nombrados generalmente, según el contenido de cloro [4]. Cada fabricante de BPC identificaba sus productos a través de diferentes nombres comerciales y asumía su propio sistema de clasificación química para las mezclas sintéticas. Normalmente utilizaban un código numérico de 4 dígitos, en el cual las dos primeras posiciones indicaban que se trataba de la molécula de Bifenilo y las dos restantes mostraban el porcentaje en masa aproximado de cloro en la molécula. Por ejemplo, para la marca



Aroclor 1262, el numero 12 indica que se trata de un Bifenilo y el 62 que el compuesto contiene 62% en peso de cloro. [1]

2.1.5) Usos.

Debido a su gran estabilidad térmica los bifenilos policlorados fueron utilizados mayormente en el sector eléctrico como líquidos de enfriamiento, [2] aunque también se utilizaron como agentes plastificadores, transmisores de calor, lubricantes, adhesivos especiales y cubierta para papel de copiado sin carbón. [6]. Según su facilidad de escape hacia el medio ambiente, sus usos, pueden clasificarse en sistemas cerrados, parcialmente cerrados y abiertos. Esto se puede observar en la tabla 8. [2]

Tabla 8. Uso más frecuente de los BPC. [2]

Sistemas Abiertos.	Sistemas parcialmente cerrados	Sistemas cerrados
Lubricantes. Aceites de inmersión para microscopios. Revestimiento de frenos. Aceite para corte. Aceites lubricantes.	Líquidos de termotransferencia Productos químicos inorgánicos u orgánicos, plásticos y sintéticos, e industrias de refinado de petróleo.	Transformadores Servicios de electricidad.
Adhesivos. Adhesivos especiales. Adhesivos para revestimientos de pared repelentes del agua.	Líquidos hidráulicos Equipos mineros, industrias productoras de aluminio, cobre, acero y hierro.	Capacitores. Servicios de electricidad.
Ceras para colada. Ceras de moldeo para fusión a cera perdida.	Interruptores Servicios de electricidad.	Reactores de encendido (Lámparas fluorescentes).



Revestimiento de superficie. Pinturas (para el fondo de navíos). Tratamientos de superficies para textiles. Papel de calco sin carbón. Retardadores de llama.	Bombas de vacío Fabricación de piezas electrónicas, aplicaciones en laboratorios, instrumentos.	
Tintas. Tintes. Tintas de imprenta.	Reguladores de voltaje. Servicios de electricidad.	
	Disyuntores rellenos con líquido. Servicios de electricidad.	

En la mayoría de los casos los sistemas cerrados, tales como transformadores y capacitores, ofrecen menos probabilidades de fuga y mayor control potencial, mientras que sistemas parcialmente abiertos como los líquidos hidráulicos están sometidos a fallas mucho más frecuentes. [1]

2.1.6) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados.

Los BPC forman parte de un grupo de sustancias químicas conocidas como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's) [7], los cuales son compuestos muy tóxicos, perdurables y persistentes a través del tiempo, incluso su estructura química es tan estable que pueden pasar décadas e incluso volverse obsoletos y aún mantener su toxicidad. [8]

Al igual que otras sustancias cloradas, los BPC tienden a acumularse en los organismos vivos e incorporarse en la cadena alimenticia, [6] tal como se muestra en la figura 5. La exposición humana a estas sustancias se debe fundamentalmente al consumo de alimentos contaminados, pero también a la inhalación y absorción cutánea en los lugares de trabajo. [2] Aunque también a través del aire y el agua. [6]

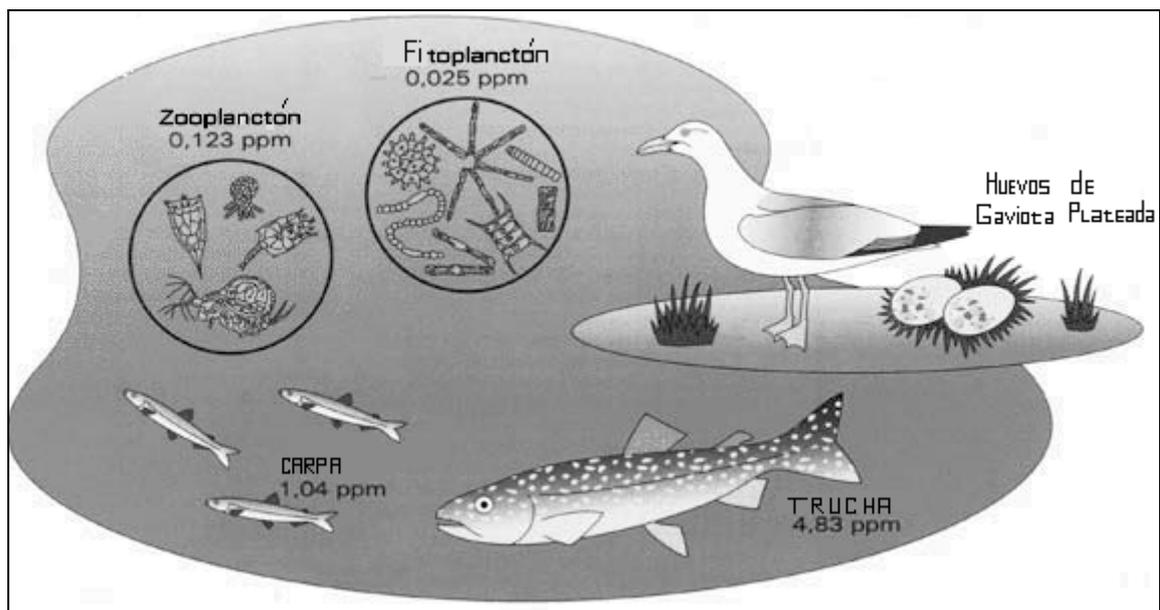


Figura 5. Grado de concentración de BPC en ppm en cada elemento de la cadena alimenticia acuática en los grandes lagos. [6]

Los mayores niveles se alcanzan en aves que se alimentan de huevos de peces y en gaviotas. [2]. Aunque estos valores de concentración de BPC aumentan conforme son transferidos hacia arriba en dicha cadena [6].

Con relación a las plantas, los BPC son capaces de reducir la velocidad de la división celular, la fijación de CO_2 en las algas e inhibir el crecimiento general. [9]

La exposición aguda a altos niveles de BPC puede provocar una dolorosa dermatitis desfigurante conocida como cloracné, similar al acné de adolescencia. Puede



provocar también daños al hígado y al sistema nervioso y causar confusión, debilidad y hormigueo en brazos y piernas. La exposición crónica puede generar problemas del sistema reproductivo. Los BPC son también sospechosos de alterar el sistema endocrino y, en algunas ocasiones, pueden también afectar el sistema inmunológico. [6]

Los BPC pueden transferirse a los niños vía la leche materna y se les ha asociado con cambios inmunológicos y en el neurocomportamiento de éstos. También se ha encontrado que son cancerígenos en animales y posibles productores de cáncer en humanos según la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer. [6]

Se ha determinado que la ingesta diaria de BPC, en la mayoría de los países industrializados, alcanza a ser de 1 mg por día, nivel con el cual no se han observado efectos adversos en las personas. Se espera que existan síntomas después de una ingesta mínima oral de 500 mg. [2]

En la historia se han registrado dos grandes casos de intoxicación debido a los BPC, uno en el oeste de Japón (1968) y el otro en el centro de Taiwán (1982), este hecho produjo la afectación de más de 3000 personas debido a la contaminación de un aceite de arroz con BPC. [10]

2.1.7) Normativas y regulaciones para el tratamiento y transporte de BPC.

2.1.7.1) Disposiciones Internacionales:

En los últimos 30 años la producción, la generación y el comercio de productos químicos y residuos ha tenido un crecimiento exponencial. Dado los riesgos que se plantean cuando los mismos van a ser transportados, manejados o dispuestos finalmente, [11] además de la creciente conciencia en torno a los problemas ambientales, se han aprobado nuevos instrumentos jurídicos (ver tabla 9). Estas disposiciones legales se realizan con el fin de ayudar a los gobiernos en el proceso de elaboración de la legislación apropiada y de políticas acordes con las prioridades



de las naciones, con el fin de obtener una gestión ambientalmente racional de las sustancias químicas. Estas disposiciones deben respetar los elementos y principios comunes de los acuerdos bilaterales, regionales y mundiales, así como, los convenios, protocolos, reglamentos nacionales pertinentes y demás documentos jurídicamente vinculantes. [1]

Tabla 9. Marco regulatorio Internacional y Repercusión Nacional e internacional de los BPC [1]

Convenios	Objetivos	Repercusión
Convenio de Basilea	Sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, adoptado el 22/03/1989 y ratificado por el gobierno venezolano en fecha de 16/02/1998, convirtiéndose en ley de la república a partir de ese momento.	Este Convenio, considerado en la ley 55 la cual trata sobre Sustancias Materiales y Desechos Peligrosos, establece las condiciones legales y técnicas para el manejo internacional de materiales, residuos y desechos peligrosos.
Convenio de Róterdam	Sobre el Procedimiento aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional, este convenio fue aprobado el 10/09/1998 y ratificado el 09/03/2004.	Este Convenio, considerado en la ley 55 de la República Bolivariana de Venezuela, establece procedimientos para el comercio internacional de sustancias y productos químicos peligrosos.
Convenio de Estocolmo	Sobre Compuestos Orgánicos Persistentes, aprobado el 28/05/2001 y ratificado en Venezuela el 22/06/2003. Su objetivo principal es la protección de la salud humana y el medio ambiente frente a los COP's.	Este Convenio prohíbe la producción de BPC, pero concede a los países un plazo hasta 2025 para que tomen medidas destinadas a su eliminación gradual. Los BPC recuperados deberán tratarse y eliminarse a más tardar para 2028.



Agenda 21	Creada en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, el 22/12/1989, aborda los problemas acuciantes del presente siglo.	Es un plan de acción y pretende ser un instrumento práctico para conducir el aprovechamiento de la Tierra de manera sostenible. Hay líneas generales aplicables a los BPC.
Foro intergubernamental sobre seguridad química	Fue creado por la Conferencia Internacional sobre Seguridad Química celebrada en Estocolmo (04/1994).	Las partes se comprometen a manejar adecuadamente las sustancias químicas peligrosas.
Convenio sobre la prevención y el control de riesgos profesionales causados por las sustancias y agentes cancerígenos	Este convenio fue aprobado en la ciudad de Ginebra, el 08/06/1977 y suscrito por Venezuela el 05/04/1987. Tiene como objetivo proteger a los trabajadores contra los riesgos resultantes de la exposición en el trabajo a sustancias o agentes carcinógenos.	Las partes se comprometen a respetar los convenios sobre derechos humanos y a gestionar adecuadamente las sustancias peligrosas.
Directrices de Londres	Con las directrices, se aspira facilitar la gestión nacional de productos químicos por medio del intercambio de información científica, técnica, económica y jurídica.	Las partes se comprometen a mantener la información completa y pública acerca del manejo de los productos químicos prohibidos por su toxicidad.
Cumbre de Johannesburgo	Tiene como objetivo principal evaluar los resultados alcanzados por las naciones del mundo luego de 10 años, y además concretar una política internacional que de prioridad al desarrollo económico, social y político respetando el medio ambiente global.	Pretende ser un instrumento práctico para conducir el aprovechamiento de la Tierra de manera sostenible. Refuerza la idea del uso de procesos no contaminantes.



2.1.7.2) Disposiciones legales en Venezuela.

En la República Bolivariana de Venezuela existe un marco jurídico específico para la protección del ambiente y de la salud pública, conformado por leyes y reglamentos adoptados para este fin. Los instrumentos legales en Venezuela comprenden la Constitución Bolivariana de Venezuela, leyes aprobatorias de los Convenios Ambientales Internacionales, Leyes orgánicas, Leyes Ordinarias, Leyes Especiales, Reglamentos y normas. Entre estas existen algunas que son específicas para regular las sustancias químicas, las cuales pueden tener aplicación nacional, regional o local, y otras relacionadas con BPC, directa o indirectamente.

Dentro de las leyes aprobatorias que se encuentran relacionadas con los BPC y han sido ratificadas y adoptadas por Venezuela tenemos, Las leyes aprobatorias de la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes y el Convenio de Basilea sobre el control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su Eliminación. [12] A continuación se presentan los alcances de los reglamentos nacionales relacionados con la gestión de los BPC. [8]

Tabla 10. Normas y características de los principales reglamentos que rigen a Venezuela respecto a la manipulación de los BPC. [8]

Norma	Características
<i>Ley 55: Sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos (Gaceta Oficial N° 5.554 Extraordinario del 13 de noviembre del 2001):</i>	<ul style="list-style-type: none">• Se establece una concentración de BPC de 50 ppm o más como límite para que el material contaminado con BPC sea considerado peligroso.• Se establecen condiciones especiales de almacenamiento.



<p><i>Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos (Decreto 2635: Gaceta Oficial N° 5.224 de agosto de 1.998)</i></p>	<ul style="list-style-type: none">• Peligrosidad: se establece una concentración de BPC de 50 ppm o más como límite para que el material contaminado con BPC sea considerado peligroso.• Se establecen condiciones especiales de almacenamiento.• Se establecen criterios de transporte basados en el riesgo.• Se mencionan las regulaciones en el comercio de sustancias, residuos y desechos peligrosos.
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

La Ley 55 y el Decreto 2.365 sobre “Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos”, junto con las Leyes Aprobatorias de los Convenios Internacionales, proveen un marco legal general, para la gestión de los BPC, no obstante, no se dispone de una norma específica, ni de una estrategia nacional que establezca en la práctica los lineamientos en cuanto a la gestión progresiva de la existencia de BPC y su eliminación. [12] Así como tampoco, medidas específicas, fechas límite ni obligación alguna de eliminación de los BPC. [8]

2.1.8) Situación de los Bifenilos Policlorados en Venezuela:

La República Bolivariana de Venezuela no ha sido productora de BPC; la presencia de este compuesto en el país se debe a la importación de equipos eléctricos, principalmente transformadores y condensadores que contenían estos aceites como fluido dieléctrico. Estos provenían en su mayoría de fabricantes europeos y norteamericanos. [12]

Estas importaciones de equipos contentivos de BPC, fueron realizadas por numerosas empresas, tanto públicas como privadas; lo cual explica la existencia de una gran cantidad de equipos eléctricos, en todo el territorio nacional. En la

figura 6 se puede observar la distribución de existencias de BPC en Venezuela. [12]

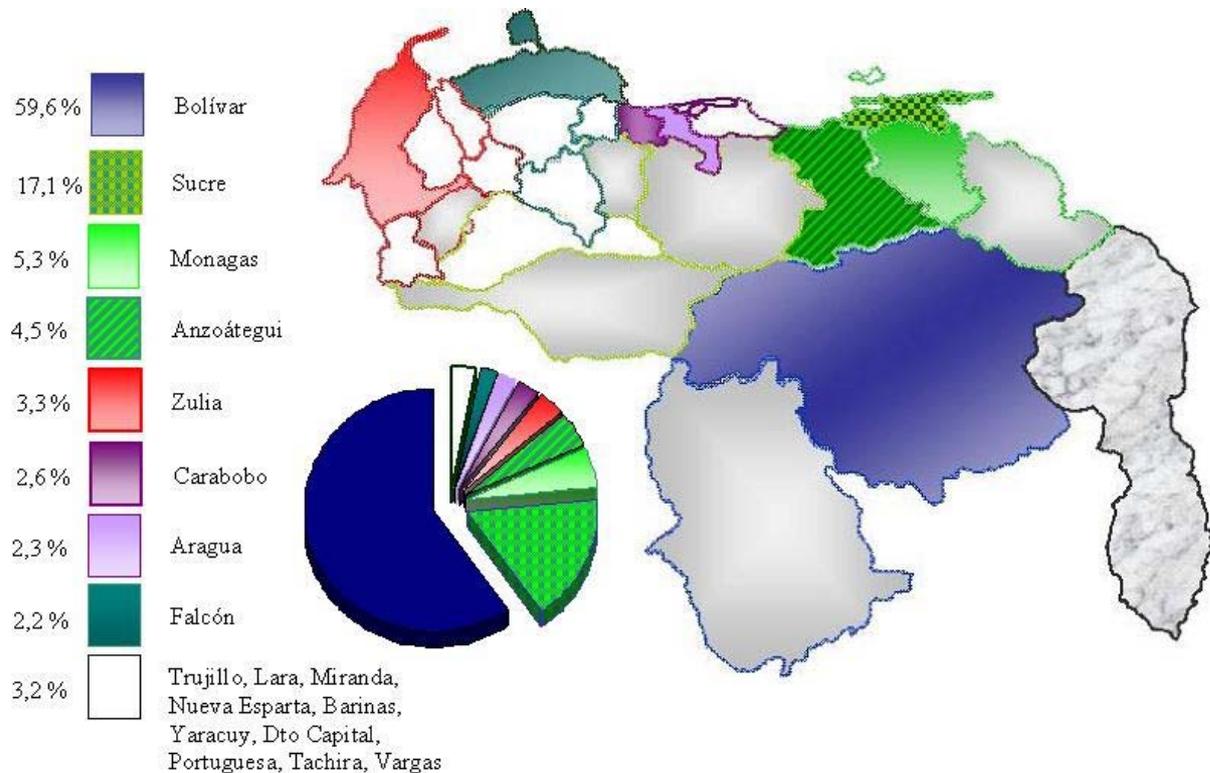


Figura 6. Cantidades de BPC reportadas a nivel nacional. [12]

Se destaca de manera particular el Estado Bolívar, con 5.199,19 toneladas, equivalente al 59,6 % del total nacional reportado para el año 2006; éste es el Estado donde se localizan las principales empresas siderúrgicas y metalúrgicas, así como los mayores desarrollos hidroeléctricos del país. En segundo lugar se encuentra el estado Sucre con 17,1%, en tercer lugar Monagas con un 5,3%, muy cerca el Estado Anzoátegui con un 4.5%, y en quinto lugar Zulia con un 3.3%. [12]

2.1.9) Técnicas utilizadas para el tratamiento y eliminación de los Bifenilos Policlorados.

Hasta el momento se han desarrollado una gran variedad de tecnologías para la eliminación o la reducción de concentraciones de BPC que pueden aplicarse a las



diferentes categorías de sustancias, equipos o residuos, [13] algunas de éstas son presentadas en la tabla 11.

Tabla 11. Ventajas y desventajas de la tecnología de eliminación y tratamiento de BPC. [1]

Tecnología.	Principio.	Ventajas.	Desventajas.
Incineración a Altas temperaturas.	Destrucción.	Destrucción total del sistema (99.99%). Tecnología aceptada por muchas naciones. Eliminación de los inconvenientes de almacenamiento.	Emisiones de aire peligrosas (dioxinas y furanos). No disponible en Venezuela.
Sistema Arco Plasmático.	Destrucción térmica (pirolisis).	Es portátil y fácilmente movable. Sistema de tratamiento con una baja emisión de gas.	La experiencia operativa es limitada. Costoso en comparación con la incineración. No disponible en Venezuela.
Vitrificación In Situ.	Destrucción/Inmovilización.	No requiere excavación y manejo de suelo contaminado. Puede tratarse más de 150 toneladas de material contaminado al día. El porcentaje de destrucción es del 99.9%.	Es costoso para proyectos con poca cantidad de desechos. No disponible en Venezuela.



Autoclave.	Descontaminación.	Excelente porcentaje de descontaminación. Recuperación de materiales (cobre, hierro, aluminio) que pueden ser reciclados. Bajas emisiones.	Se utiliza una gran cantidad de solvente. Se requiere otra tecnología para el tratamiento de las demás partes del equipo. No disponible en Venezuela.
Desorción.	Descontaminación.	Calentamiento indirecto. Muy efectivo para suelos.	Se requiere de otro proceso para tratar los orgánicos separados. Se puede formar dioxinas y furanos. No disponible en Venezuela.
Descloración o tratamiento por reacción alcalina.	Descontaminación.	Los BPC se destruyen en un solo paso. Proceso simple con pocas emisiones. Se puede utilizar para todas las moléculas cloradas. Utiliza bajas temperaturas.	Es un proceso potencial para la formación de dioxinas y furanos. Se produce gas hidrógeno (riesgo de inflamación).
Bioremediación.	Destrucción y descontaminación.	Es una de las tecnologías más benéficas para el ambiente. Los contaminantes generalmente son destruidos. Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior.	Es un tratamiento costoso. Funciona para suelos con niveles bajos de contaminación. La velocidad de destrucción es lenta. No probado en Venezuela.



Hidrodesclorinación	Destrucción y descontaminación.	No genera residuos. Promueve el reciclaje del material. No genera dioxinas y/o furanos. Emplea procesos ampliamente estudiados e instalados en Venezuela.	Aún está en fase experimental. Puede que se necesite instalar una planta específica. La velocidad de reacción es moderada. No disponible en Venezuela a escala comercial.
Solidificación y estabilización.	Destrucción y descontaminación.	Son efectivos en cuanto a costo. Pueden realizarse en un período corto de tiempo.	No consigue la eliminación de los contaminantes presentes en el suelo, sino que los atrapa en una matriz sólida evitando su dispersión. Los usos posteriores del suelo pueden verse limitados. No disponible en Venezuela.
Oxidación Química.	Destrucción y descontaminación.	El gas involucrado es CO ₂ . No se forman dioxinas o furanos. Bajo costo operativo.	Los reactivos son costosos. La experiencia operativa en cuanto al tratamiento de desechos es limitada. La velocidad de reacción es moderada. No disponible en Venezuela.



2.2) Hidrotratamiento.

El Hidrotratamiento es un proceso usado para remover cerca del 90% de los contaminantes como oxígeno, nitrógeno, azufre, familias de hidrocarburos insaturados y metales como níquel y vanadio, principales contaminantes que contiene el crudo. [14]

En la tabla 12 se muestran los tipos de reacciones de Hidrotratamiento y su función principal.

Tabla 12. Tipos de reacciones de Hidrotratamiento y su función principal. [14]

Proceso.	Beneficio primario.
Desmetalización.	Remoción de metales: V, Ni.
Hidrocraqueo.	Reducir el punto de ebullición disminuyendo el peso molecular.
Hidrodesnitrogenación.	Remoción de N.
Hidrodesoxigenación.	Remoción de O.
Hidrodesulfuración.	Remoción de S.
Hidrogenación.	Saturar aromáticos.
Hidroprocesamiento.	Remoción de cantidades significativas de S y N. Disminuir del punto de ebullición.

El Hidrotratamiento también convierte hidrocarburos insaturados en parafinas con el fin de estabilizar los productos del petróleo. [14]

El Hidrotratamiento comprende fundamentalmente dos procesos, la hidrogenación de los compuestos olefínicos y aromáticos policíclicos de las fracciones destiladas del petróleo y la hidrogenólisis de moléculas orgánicas que contienen enlaces C-S, C-N, C-O y C-M (M= Metal). [15]

Una reacción que es parte de los procesos de Hidrotratamiento y que se utiliza en el tratamiento de BPC con gas hidrógeno a altas temperaturas y en presencia de un catalizador en fase heterogénea, es la hidrodesclorinación catalítica (HDCL) que



constituye una alternativa práctica y conveniente en la que estará centrado el presente trabajo de investigación. [16]

En el proceso de HDCI los hidrocarburos clorados se descomponen para generar HCl e hidrocarburos, que son fácilmente separables. [16]

2.2.1) Catalizadores para Hidrotratamiento.

Los catalizadores de Hidrotratamiento pueden definirse como una mezcla de metales de transición dispersa a través de la superficie de un soporte. Tienen como finalidad la eliminación de heteroátomos de una manera más eficiente y con un consumo de menor energía. [17]

Los catalizadores de Hidrotratamiento requieren la evaluación y optimización de tres factores para poder ser aplicados industrialmente, éstos son:

- ✓ La actividad: Se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.
- ✓ La selectividad: Está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador proporciona nuevos caminos de reacción con una menor energía de activación, lo que provoca una mayor cantidad de producto.
- ✓ La estabilidad: Es una variable que se debe optimizar en la aplicación industrial y se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, que debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir, amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. [17].



2.2.2) Caracterización de catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma. [18]

La caracterización de un catalizador se realiza con el objetivo de poder correlacionar las modificaciones de las propiedades catalíticas de los materiales que ocurren durante un proceso de síntesis o de reacción con cambios en sus propiedades fisicoquímicas. [18]

Existen diferentes técnicas fisicoquímicas para el proceso de caracterización de catalizadores [18] en ésta investigación se emplearán las siguientes:

- ✓ Área específica (BET) y volumen de poro.
- ✓ Difracción de rayos X (DRX).
- ✓ Espectroscopía de electrones Auger.

La técnica de área específica se utiliza para obtener el área superficial, la distribución del volumen de poros y el diámetro promedio de éstos empleando la propiedad que tienen las moléculas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. [19]

La difracción es un fenómeno característico de las ondas, que consiste en la dispersión de éstas cuando interaccionan con un objeto ordenado. Ocurre en todo tipo de ondas, desde las sonoras, hasta las ondas electromagnéticas como la luz, y también los rayos X. Estos últimos poseen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que se utiliza la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular. [20]



La difracción de rayos X por lo tanto proporciona información sobre la ordenación y el espaciado de los átomos en los materiales cristalinos.

Por su parte, la espectroscopía de electrones Auger, se basa en un proceso en dos etapas en el que la primera etapa implica la formación de un ión A^{+*} excitado electrónicamente por exposición del analito a un haz de electrones o algunas veces de rayos X. [21]

Esta técnica analiza la energía de los electrones secundarios emitidos [22] y estos se caracterizan porque su energía es independiente de la de radiación. [23] Puesto que cada elemento tiene su espectro Auger característico, se pueden realizar análisis elementales cuantitativos. El espesor de las capas superficiales que se pueden estudiar depende de los elementos que contenga pero típicamente son del orden de 5-25 Å. [22]

La espectroscopía fotoelectrónica de Auger proporciona información acerca de la composición del material. Esta técnica posee las siguientes ventajas, alta sensibilidad para átomos de bajo número atómico, y una elevada resolución espacial, lo cual permite el examen detallado de las superficies sólidas. [21]

2.2.3) Características de los carburos de los metales de transición.

Los carburos intersticiales de los metales de transición de los grupos 4-6 de la tabla periódica, son producidos por la incorporación de carbono dentro de la red metálica. Estos carburos tienen propiedades físicas y químicas únicas que combinan las propiedades de los sólidos covalentes, de cristales iónicos y de los metales de transición. Así, se ha demostrado que son extremadamente duros como los sólidos covalentes, que poseen altos puntos de fusión y estructuras de cristal simple, como los cristales iónicos; y tienen propiedades electrónicas y magnéticas similares a los metales de transición. Se caracterizan por puntos de fusión mayores o iguales a los 3300K, valores de dureza mayores o iguales a 2000 Kg mm², fuerzas a la



compactación mayores o iguales a 300 GPa, los cuales son valores similares a los característicos para los materiales cerámicos. Por otra parte, los valores de conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética y las propiedades catalíticas están en el rango de los metales.

Los carburos de los metales de transición muestran ventaja sobre los metales en actividad, selectividad, y resistencia al envenenamiento. [15]

2.2.4) Métodos de preparación de los Carburos de los metales de transición.

Los métodos de preparación de los Carburos han sido heredados de la industria metalúrgica, que involucra la reacción del metal con carbón grafitico a altas temperaturas. Con éstos se obtiene carburos de baja y media área superficial, inadecuados para ser usados como catalizadores. Sin embargo existen otros métodos de síntesis como se observa en la tabla 13 los cuales son más adecuados para obtener sólidos que presenten propiedades catalíticas atractivas. [15]

Tabla 13. Métodos generales de síntesis de los Carburos de los metales de transición. [15]

Método de preparación.	Reacción.
Reacción sólido – sólido.	
Reacción directa del metal o el hidruro metálico con el carbón.	$x\text{Me} + y\text{C} \longrightarrow \text{Me}_x\text{C}_y$
Reacción directa del óxido del metal con el carbón.	$\text{MeO} + \text{C} \xrightarrow{1800^\circ\text{C}} \text{MeC} + \text{CO} \quad \text{a}$



Reacción sólido – gas.	
Reacción directa del metal u óxido con el reactivo carburizante gaseoso.	$\text{Me} + y\text{CO} \longrightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$ $\text{MeO} + y\text{CO} \longrightarrow \text{MeC} + \text{CO}_2$ Con mezcla de: CO-CO; CO-H ₂ Hidrocarburos. $\text{Me} + \text{C}_x\text{H}_y \longrightarrow \text{MeC} + \text{H}_2$ $\text{MeO} + \text{C}_x\text{H}_y \longrightarrow \text{MeC} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
Reacción del nitruro metálico con una mezcla de CH ₄ – H ₂ . Pirólisis de complejos organometálicos bajo atmósfera de hidrógeno.	Ejm: Cp ₂ W ₂ (CO) ₄ Ejm: Cp ₂ Mo ₂ (CO) ₄
Reacción gas – gas.	
Reacción del cloruro del metal o el carbonilo del metal con hidrocarburos, hidrógeno o CO por deposición de vapor químico.	$\text{WCl}_6 + \text{C}_x\text{H}_y + \text{H}_2 \longrightarrow \text{WC} + \text{HCl}$ $+ \text{C}_m\text{H}_n$ $\text{Mo}(\text{CO})_6 + \text{CO} (\text{o } \text{H}_2) \longrightarrow \text{Mo}_2\text{C} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
Reacción del vapor del óxido metálico con carbono grasificado (bajo vacío)	$\text{WO}_2 + 3\text{C} \longrightarrow \text{WC} + 2\text{CO}$ $2\text{MoO}_3 + 7\text{C} \longrightarrow \text{Mo}_2\text{C} + 6\text{CO}.$

2.2.5) Características generales de los Carburos de vanadio.

- ✓ Los carburos de Vanadio son de gran importancia a nivel industrial ya que tienen una alta estabilidad química y térmica a elevadas temperaturas. [24]
- ✓ Son químicamente estables a temperatura ambiente y no son fácilmente atacados por ácidos fuertes. [24]



- ✓ Pueden ser producidos con altas áreas superficiales. Estos materiales poseen propiedades catalíticas que se asemejan a la de los metales del grupo del platino y son entre los catalizadores que se conocen los más activos para Hidrotratamiento. [25]

- ✓ Se distinguen los compuestos de carburos de vanadio de otros, debido a su grado de unión iónica, la cual explica en parte su alta selectividad de deshidrogenación. [26]



CAPITULO III

ANTECEDENTES

En el trabajo pionero de Zhang [25], se realizó la síntesis de carburos de vanadio por aleación mecánica, para ello se utilizaron polvos de V_2O_5 , Mg y grafito los cuales se colocaron en un molino de bola para su mezclado. Para la caracterización se utilizó difracción de rayos X y microscopía electrónica. Los resultados experimentales mostraron que la reacción de formación de los carburos de vanadio es auto-sostenida, lo que quiere decir que el vanadio producido al reaccionar el magnesio y el pentóxido de vanadio, es el factor iniciante para la siguiente reacción, en la cual se produce el carburo. En este trabajo se obtuvieron carburos de vanadio de alta pureza la fase observada fue V_8C_7 .

Posteriormente, Rodríguez y colaboradores [27] realizaron la síntesis de carburos y nitruros de vanadio, empleando el método de temperatura programada y una mezcla carburizante de 20% CH_4/H_2 . El agente precursor empleado fue el vanadato de amonio. Las reacciones de HDS, HDN e HYD fueron estudiadas y comparadas con el catalizador de sulfuro de vanadio, los resultados mostraron que los carburos de vanadio son mejores catalizadores para la reacción de HDN, mientras que para la HDS son mejores los nitruros de Vanadio. Con respecto a la HYD los sulfuros, nitruros y carburos de vanadio presentan altas conversiones, cercanas al 100%.

En su trabajo de grado, Rivas [28] preparó catalizadores de vanadio soportados en alúmina. Hizo la síntesis de catalizadores monometálicos de vanadio y bimetálicos (Ni-V), el porcentaje de níquel se varió de 0.25 hasta 4 % p/p. La caracterización de los catalizadores se realizó empleando técnicas texturales y de superficie. Los resultados mostraron una actividad y selectividad promedio de los catalizadores del 100% para las reacciones de hidrodeshlorinación catalítica de bifenilos policlorados e hidrogenación de tolueno, lo que les da un comportamiento comparable al catalizador comercial (AERO HDS-3A).



Por otra parte, Murena y colaboradores [24] realizaron una Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados los cuales se encontraban presentes en un aceite dieléctrico comercial, para ello utilizaron un reactor batch a una presión de hidrógeno de 50 Bar y un catalizador soportado de sulfuro de Ni-Mo. Los resultados mostraron una Hidrodesclorinación completa de los BPC los productos de reacción fueron Bifenilos y ácido clorhídrico. Este hecho ocurrió a una temperatura de 350°C en un tiempo de 200 minutos.

Posteriormente, Murena y colaboradores [29] realizaron una hidrodesclorinación catalítica del decaclorobifenilo. Este experimento fue llevado a cabo en un reactor agitado a temperaturas de 250 y 300°C y a una presión de hidrógeno de 20 Bar. El catalizador empleado fue uno soportado y presulfurado de Ni-Mo/ γ Al₂O₃. Los resultados obtenidos mostraron una HDCl completa en un tiempo de 240 min para una temperatura de 250°C y menor a 60 min para una temperatura de 300°C.

Por otra parte, Know y colaboradores [26], realizaron una deshidrogenación del n-butano empleando carburos de vanadio, éstos fueron preparados por reducción de temperatura programada de V₂O₅ con una mezcla 49.9% de CH₄/H₂. La secuencia de la reacción fue la siguiente V₂O₅ \rightarrow V₂O₃ \rightarrow V₈C₇. Los resultados mostraron que la velocidad espacial y de calentamiento tuvieron efectos insignificantes en el área superficial, sin embargo el uso de altas temperaturas (910°C) y de un post tratamiento con H₂ empleando un flujo de 150 mL/min causaron una reducción de el contenido de carbono en el área superficial. Los resultados también mostraron similitud entre las propiedades catalíticas de los carburos y nitruros de vanadio.

Pinto [30], en su trabajo publicado sintetizó un carburo de vanadio por reducción de una sal de vanadio (III) con el fin de formar nanopartículas, las cuales fueron estabilizadas sobre carbón activado. Los resultados mostraron que se logró obtener una distribución de tamaños de partículas entre 2 y 24 nanómetros, con un tamaño



promedio de 7 nm. Estas partículas fueron caracterizadas utilizando las técnicas de Espectroscopía de Absorción Atómica con Llama (AE-FAA), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Las determinaciones de vanadio superficial realizadas por XPS mostraron que del 0.64% de V presente en el catalizador aproximadamente la mitad se encuentran en la superficie, disponible para la reacción. La actividad para la especie en estudio fue de $1,25 \times 10^{-5}$ mol/g.s ésta se mantuvo constante durante el transcurso de la reacción.



CAPITULO IV

OBJETIVO

- ✓ Estimar la reactividad en la reacción de Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados empleando catalizadores de carburo de Vanadio.



CAPITULO V

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1) Reactivos y equipos.

Tabla 14. Reactivos utilizados en la síntesis y evaluación catalítica de los carburos de vanadio.

Reactivos.	Marca.	Pureza.
VCl_3	Aldrich	85%
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Riedel-de-Häen	99%
CH_3COOH	Merck	99.8%
H_2	BOC	99.99%
CH_4 (gas natural)	PDVSA-gas	-
N_2	AGA	99.99%
CS_2	Riedel-de-Häen	99.99%
n-heptano	Burdick & Jackson	99%
BPC	Aroclor 1260	50,5% de BPC y 49.5% de hexaclorobenceno.
KOH	Anachemia	85%
HF	Chemical Reagent	51%
NaOH	Anachemia	97%

Reactor de porcelana, diámetro interno 12 mm. y 77 cm. de longitud.

Reactor de acero, diámetro interno 10 mm. y 40 cm. de longitud

Difracción de Rayos X, Bruker modelo D-8 Advance.

(Velocidad de barrido de $3^\circ C/min$, Voltaje de 35kV, intensidad de corriente de 25mA)



Área específica, Sorptómetro Micromeritics, ASAP 2010c (IVIC).

Microscopía Auger de Barrido, JOEL Jamp 7810 Auger Microprobe.

Cromatógrafo de gases (HP 6890).



5.2) Síntesis del catalizador másico.

5.2.1) Síntesis de los Carburos de Vanadio promovidos con níquel.

Se preparó una serie de catalizadores, no soportados, de carburo de níquel-vanadio, vía Reducción a Temperatura Programada (TPR), partiendo de las siguientes relaciones atómicas de Ni/(Ni+V) de 0; 0,15; 0,21; 0,35; 0,62 y 1, para obtener estas relaciones se pesaron diferentes cantidades de las sales $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y VCl_3 , estos valores son mostradas en la tabla 15.

Tabla 15. Cantidad pesada de las sales VCl_3 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la preparación de las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.

Relación (Ni/Ni+V)	Masa (g) VCl_3	Masa (g) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0	0.5018	0
0.15	0.7582	0.2506
0.21	0.6764	0.3328
0.35	0.5128	0.5014
0.62	0.2576	0.7571
1	0	0.5006

Para las relaciones de 0.15, 0.21, 0.35 y 0.62 se realizó el siguiente procedimiento, se colocaron las sales de VCl_3 y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en un mortero, se les añadió 10 gotas de ácido acético 0.1M y se trituraron hasta obtener una mezcla homogénea,



luego esta mezcla se colocó en una estufa a 100°C durante 24 horas. Para las relaciones de 0 y 1 no hubo tratamiento previo.

El reactor (R-100) utilizado fue uno de cerámica el cual operaba en flujo continuo y poseía una longitud de 77 cm y un diámetro interno de 12 mm, en el centro de éste se colocaron dos capas de lana de cuarzo de manera que el precursor empleado quedara contenido entre ellas, y para el resto del volumen del reactor se utilizaron perlas de porcelana. Posteriormente el reactor se introdujo dentro de un horno horizontal (H-100) y se le hizo pasar un flujo volumétrico de 60 mL/min de una mezcla constituida por 20% gas natural venezolano, corriente (1) (2.85 mL/min), en hidrógeno, corriente (2) (57.15 mL/min). En todos los experimentos se utilizó un programa de calentamiento de 18°C/min hasta 750°C, una vez alcanzada esta temperatura se mantuvo por una hora. Para finalizar, las muestras fueron pasivadas con un flujo volumétrico de 60 mL/min de N₂, corriente 8, hasta alcanzar temperatura ambiente.

El resumen de las condiciones experimentales empleadas para el proceso de carburización vía Reducción a Temperatura programada se muestra en la tabla 16.

Tabla 16. Resumen de las condiciones experimentales para la reacción de carburización vía Reducción a Temperatura programada.

Flujo de hidrógeno.	57.15 mL/min.
Flujo de gas natural.	2.85 mL/min.
Flujo de nitrógeno.	60.00 mL/min.
Temperatura de reacción.	750 °C.
Velocidad de calentamiento.	18 °C/min.
Tiempo de reacción una vez alcanzado los 750°C	1 hora.

En la figura 7 se puede observar una foto del equipo utilizado para la realización de la síntesis de los carburos de vanadio.

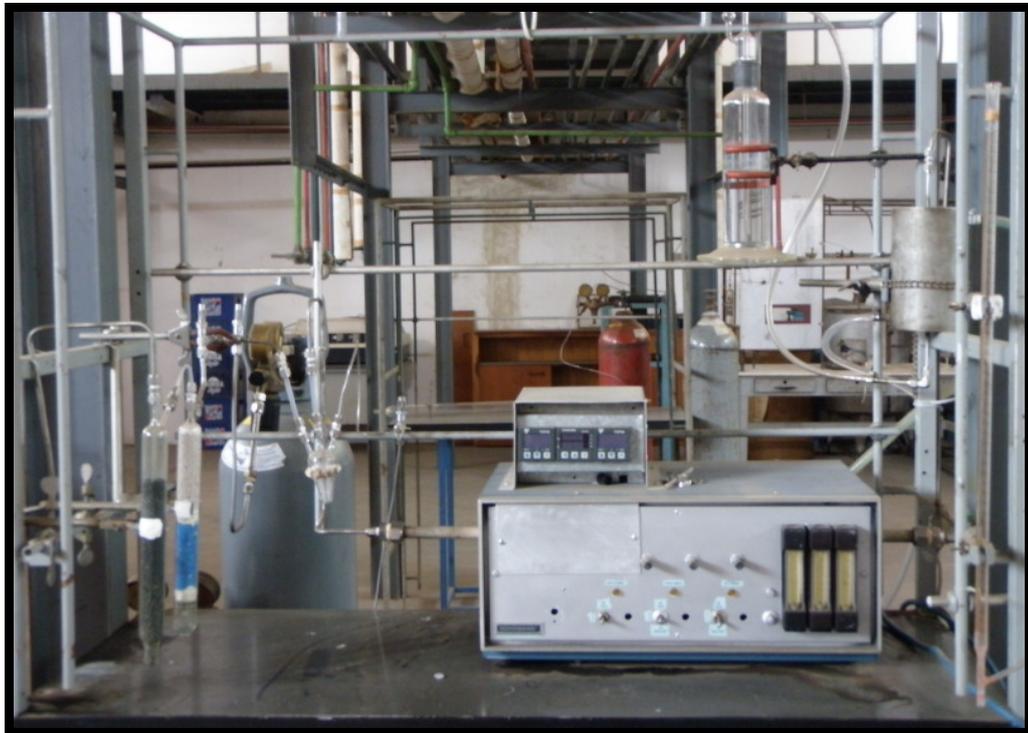


Figura 7. Equipo para la Reducción del catalizador de Carburo de Vanadio a Temperatura Programada.

5.2.2) Descripción y Funcionamiento de la Unidad de Reducción a Temperatura Programada (TPR).

En la Figura 8 se puede observar el diagrama de flujo de proceso para la reacción en estudio.

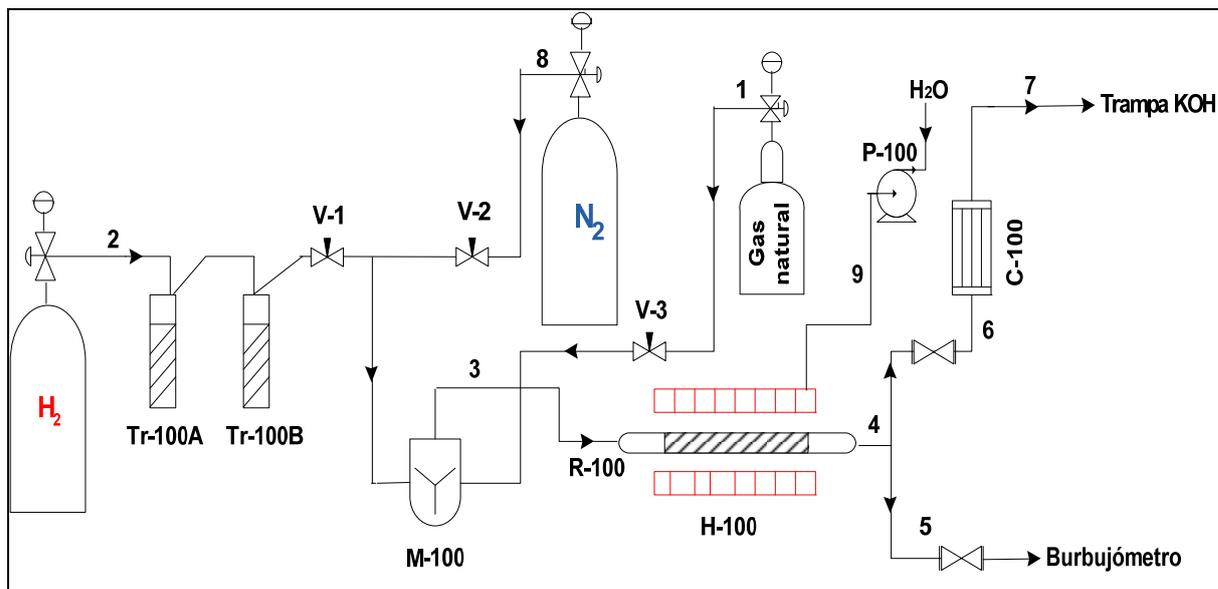


Figura 8. DFP del equipo utilizado para la Reducción del catalizador de Carburo de Vanadio a Temperatura Programada.

El gas natural, corriente 1, se mezclaba con hidrógeno, corriente 2, en el mezclador M-100, al abrir las válvulas V-3 y V-1, respectivamente. La corriente de hidrógeno antes de ser mezclada pasaba por la trampa de Pd soportado sobre carbón (Tr-100A), para eliminar la presencia de oxígeno y otra de zeolita (Tr-100B) para retirar la presencia de agua en la corriente de hidrógeno. La corriente de salida del mezclador, corriente 3, iba hacia el reactor (R-100), el cual se hallaba dentro de un horno horizontal (H-100). A la salida del reactor, se encontraba la corriente 4, la cual era dividida en dos; una de las corrientes iba hacia el burbujómetro, corriente 5, y la otra era enviada a un condensador (C-100), corriente 6, la cual tenía como destino final una trampa de KOH, corriente 7, para neutralizar los gases producidos. Para el proceso de pasivación se empleaba nitrógeno, corriente 8, este ingresaba al sistema al abrir la válvula V-2 y cerrar las válvulas V-1 y V-3. Para realizar el enfriado del horno (H-100) se ingresaba H₂O al sistema (corriente 9), a través de una bomba centrífuga (P-100).



5.2.3) Tratamiento realizado para la recuperación del catalizador de relación de masas atómicas Ni/Ni+V de 1 luego del proceso de síntesis.

Se recuperó el catalizador de relación Ni/Ni+V de 1 luego del proceso de carburización de la siguiente manera, se añadió en un beacker la lana de cuarzo extraída del reactor y se cubrió por completo con HF concentrado, luego se colocó la disolución en una plancha de calentamiento y se agitó por un lapso de tiempo de 30 minutos, después se dejó reposar por espacio de 3 horas a temperatura ambiente y se le añadió NaOH hasta obtener un pH neutro. Luego, la disolución se filtró por gravedad y se dejó secar a temperatura ambiente por 48 horas, pasado este tiempo se colocó en la estufa por un período de 15 minutos a 50°C.

A continuación se presenta en la tabla 17, la cantidad inicial de precursor utilizado para la obtención de cada relación de Ni/Ni+V y la cantidad obtenida de catalizador luego del procesos de síntesis de los carburos de vanadio.

Tabla17. Comparación de la cantidad pesada de las sales VCl_3 y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y la cantidad obtenida luego del proceso de síntesis de los Carburos de Vanadio.

Relación (Ni/Ni+V)	Masa (g) VCl_3	Masa (g) $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Masa total (g) utilizada para cada síntesis.	Masa (g) recuperada luego de la síntesis.
0	0.5018	0	0.5018	0.1061
0.15	0.7582	0.2506	1.0088	0.1539
0.21	0.6764	0.3328	1.0092	0.1345
0.35	0.5128	0.5014	1.0142	0.2013
0.62	0.2576	0.7571	1.0147	0.1142
1	0	0.5006	0.5006	0.0813



5.3) Caracterización de los catalizadores.

5.3.1) Difracción de Rayos X (DRX):

Las medidas de difracción de rayos X, se obtuvieron en un equipo Bruker modelo D-8 Advance, equipado con un tubo de cobre y un monocromador secundario de grafito, con una velocidad de barrido de 3 °C/min, un voltaje de 35 kV y una corriente de 25 mA. Los análisis se realizaron entre 2 y 90 grados 2θ . La adquisición de la data se obtuvo a través del software Diffract/AT. Se utilizó esta herramienta para determinar la fase cristalina de todos los sólidos sintetizados.

5.3.2) Área específica (BET) y Volumen de Poro:

Las medidas de área específica superficial de los catalizadores fueron determinadas mediante la adsorción de nitrógeno a 196 K en un sorptómetro Micromeritics, ASAP 2010c (IVIC), Las cantidades de muestra utilizadas para el análisis fueron de aproximadamente 100 mg. Se empleó esta técnica con el fin de proporcionar un valor estimado del área de contacto de los sitios activos del catalizador con la mezcla reaccionante.

5.3.3) Microscopía Auger de Barrido (SAM).

Las medidas de microscopía Auger de Barrido, se realizaron en un equipo JOEL Jamp 7810 Auger Microprobe. Se empleó esta técnica para poder determinar las señales de los electrones Auger de los catalizadores de carburo de vanadio promovidos por níquel.



5.4) Pre-sulfuración del Catalizador y Reacción de Hidrodesclorinación Catalítica de BPC.

La unidad de hidrotratamiento que se utilizó poseía un reactor (R-101) el cual operaba en flujo continuo, y constaba de 40 cm de longitud y 10 mm de diámetro, en el centro de éste se colocaron dos capas de lana de vidrio de manera que el catalizador empleado quedara contenido entre ellas, la cantidad de catalizador que se utilizó para cada reacción fue de 0.1g aproximadamente, para el resto del volumen del reactor se utilizaron perlas de cerámica (difusión), y carborundum (transferencia de calor). Para la presulfuración del catalizador, se mezclaron las corrientes 1 y 2, la primera se encontraba en el reservorio (A), poseía un flujo volumétrico de 0,014 mL/min y estaba constituida por 15% de CS₂ en n-heptano, y la segunda, poseía un flujo volumétrico de 60 mL/min y estaba constituida por Hidrógeno. La presulfuración se llevó a cabo, por un lapso de tiempo de una hora a 350°C y presión atmosférica. Al concluir este paso se iniciaba la reacción de HDCl, para la cual se mezclaban las corrientes 1 y 2, la primera se encontraba en el reservorio (B) y poseía un flujo volumétrico de 0.014 mL/min, y estaba constituida por una solución de bifenilo policlorado (560ppm BPC, 2% CS₂ en n-heptano), y la segunda poseía un flujo volumétrico de 60 mL/min y estaba constituida por hidrógeno. La reacción de hidrodesclorinación se llevó a cabo a una presión de 540 psi y una temperatura de 350 °C, por un período de 2 horas y media para el catalizador con relación Ni/Ni+V de 0.21 y de 3 horas para la relación de Ni/Ni+V de 0.15. Para la realización del blanco, el reactor se cargó con perlas de porcelana, carburum y lana de vidrio, se aplicaron las mismas condiciones de reacción.

El resumen de las condiciones experimentales para la reacción de Hidrodesclorinación se muestra en la tabla 18.

Tabla 18. Resumen de las condiciones experimentales para la reacción de Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados.

Variables.	Presulfuración.	Hidrodesclorinación.
Mezcla	CS ₂ /H ₂ .	BPC/H ₂ .
Flujo volumétrico	60 mL/min.	60 mL/min.
Temperatura	350 °C.	350 °C.
Tiempo	1 hora.	Ni/Ni+V = 0.21 2h y 30 min. Ni/Ni+V = 0.15 3 h.
Presión	1 atm (14,7 psi).	540 psi.

A continuación se mostrará una foto (Figura 9) del equipo a emplear en la reacción de hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados.



Figura 9. Equipo para la reacción de Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados.

5.4.1) Descripción y Funcionamiento de la Unidad de Hidrotratamiento.

En la Figura 10 se muestra el diagrama de flujo de proceso para la reacción en estudio.

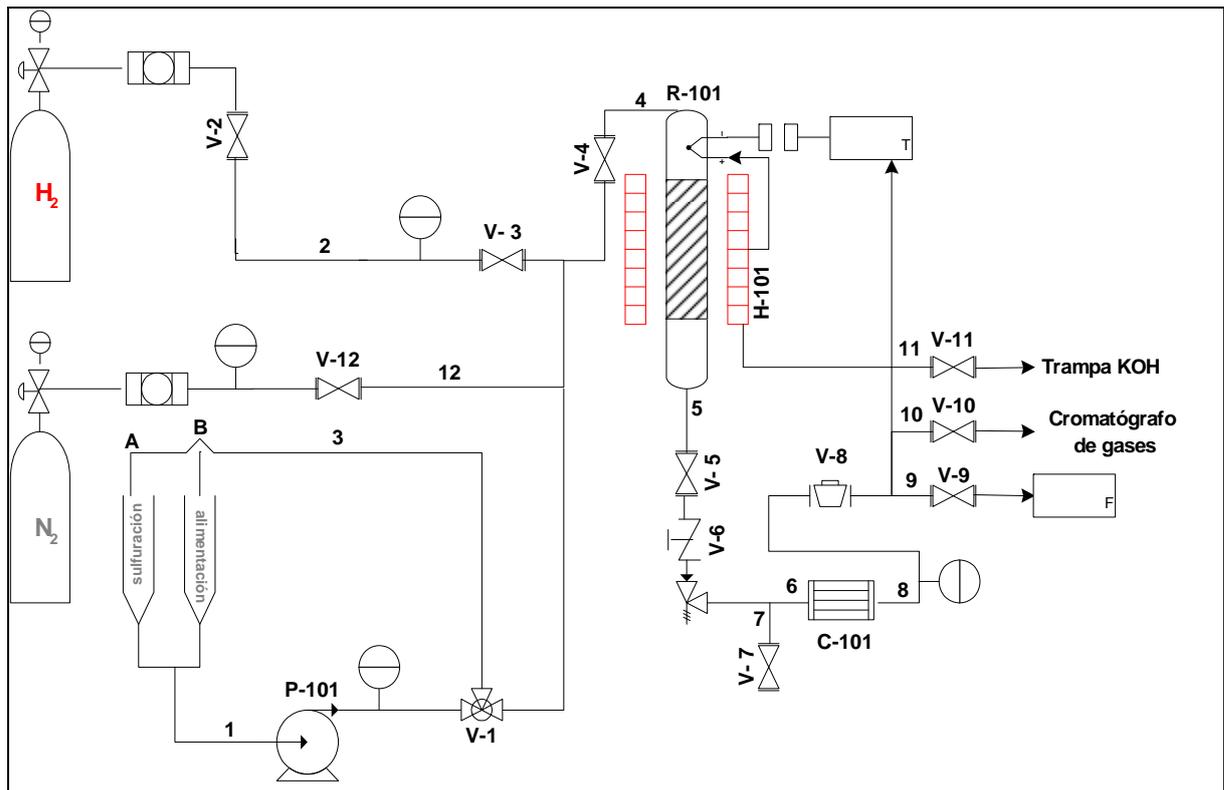


Figura 10. DFP del equipo a usar para la reacción de Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados.

La disolución de BPC (reservorio B) y la mezcla presulfurante (reservorio A), entran al sistema por la corriente 1, y eran recirculadas, corriente 3, mediante una bomba pistón (P-101) a alta presión, hasta obtener el flujo volumétrico adecuado; dándole paso hacia el reactor (R-101) al abrir la válvula V-4. Antes de ingresar al sistema la corriente 1, se combinaba con hidrógeno, corriente 2, la cual era sometida a un control de presión hasta alcanzar las condiciones de reacción o presulfuración. La corriente 2, provenía de la apertura de las válvulas V-2, V-3 y V-4. El reactor (R-101) se encontraba dentro de un horno (H-101) el cual lo cubría completamente. A la salida del reactor se encontraba una válvula de seguridad, V-6, previendo cualquier



sobrepresión en el sistema. Por la parte inferior del reactor, se hallaba la corriente 5, la cual era dividida en dos; una de las corrientes ingresaba a un condensador (C-101), corriente 6 y la otra era enviada a la recolección de desechos líquidos, corriente 7. Ambas corrientes se obtenían mediante la apertura de la válvula V-5. La corriente 8, transportaba los productos finales hacia la válvula micrométrica, V-8, donde a su salida se encontraba la división de la corriente de productos, una parte era dirigida a un medidor (burbujómetro), corriente 9, otra iba al cromatógrafo de gases, corriente 10, para el análisis de BPC, y la otra hacia trampas de KOH, corriente 11, para neutralizar los gases producidos. Al concluir la reacción se hacía pasar un flujo de Nitrógeno, corriente 12, para terminar de arrastrar cualquier gas formado luego del proceso de hidrodeshlorinación, este gas entraba al reactor por medio de las válvulas V- 12 y V-4.

5.4.2) Análisis de los Productos de Reacción.

El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases (HP 6890), equipado con una columna HP-5 (Crosslinked 5% PH-ME-Siloxane, 30m x 0.32mm x 0.25µm, film thickness) y un detector de ionización de llama (FID). El equipo está unido a una PC para la adquisición de la data, el software empleado es Chemstation. Las condiciones bajo las cuales operó el Cromatógrafo son mostradas en la tabla 19.

Tabla 19. Condiciones de trabajo del Cromatógrafo.

Flujo de Hidrógeno	30 mL/min.
Flujo de Aire	300 mL/min.
Flujo de Nitrógeno	25 mL/min.
Presión de la columna	25 psi.



Flujo de la columna	5.1 mL/min.
Temperatura del horno	150.
Temperatura del detector	250.
Temperatura del inyector	210.
Tiempo de la corrida	5 min.
Cantidad de muestra inyectada:	300 μ L.

Los cromatogramas obtenidos para los catalizadores con relaciones de Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21 pueden observarse en el Apéndice 1a y 1b.



CAPITULO VI

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1) Análisis de los Catalizadores.

La caracterización de los catalizadores arrojó datos sobre la fase cristalina, el área específica, el volumen de poro, las bandas características de los carburos de vanadio en la microscopía Auger de barrido, y el tamaño de las partículas.

6.1.1) Determinación de las fases cristalinas por DRX, para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.

Los patrones de DRX de los sólidos preparados por reacción de temperaturas programadas indicaron que los sólidos presentaron diferentes fases cristalinas. A continuación se presenta en la tabla 20 un resumen con las diferentes fases observadas para cada relación de Ni/Ni+V.

Tabla 20. Resumen de las diferentes fases observadas para cada relación de Ni/Ni+V.

Relación de Ni/Ni+V.	Fase observada.
0	V_8C_7/V_2O_3
0.15; 0.21; 0.35 y 0.62	$V_8C_7/V_2O_3/Ni$
1	Ni y Na_2SiF_6

En la tabla 20, se puede observar que para todas las relaciones, excepto para Ni/Ni+V de 1 la fase V_2O_3 (JCPDF -34-0187), se encuentra presente. Por su parte, la fase de níquel, (JCPDF-04-0850), se observa en todos los catalizadores a excepción de la relación de Ni/Ni+V de 0.

Desde la figura 11 hasta la figura 16 se muestran los patrones de difracción obtenidos para los diferentes catalizadores sintetizados. Al aumentar la relación de Ni/Ni+V se observa una disminución de la intensidad para las señales de V_2O_3 y de V_8C_7 (JCPDF-19-1394), y un aumento en la intensidad de la señal de Níquel. Para relaciones de Ni/Ni+V mayores a 0.21 sólo se observa uno de los 3 picos representativos de la fase V_8C_7 .

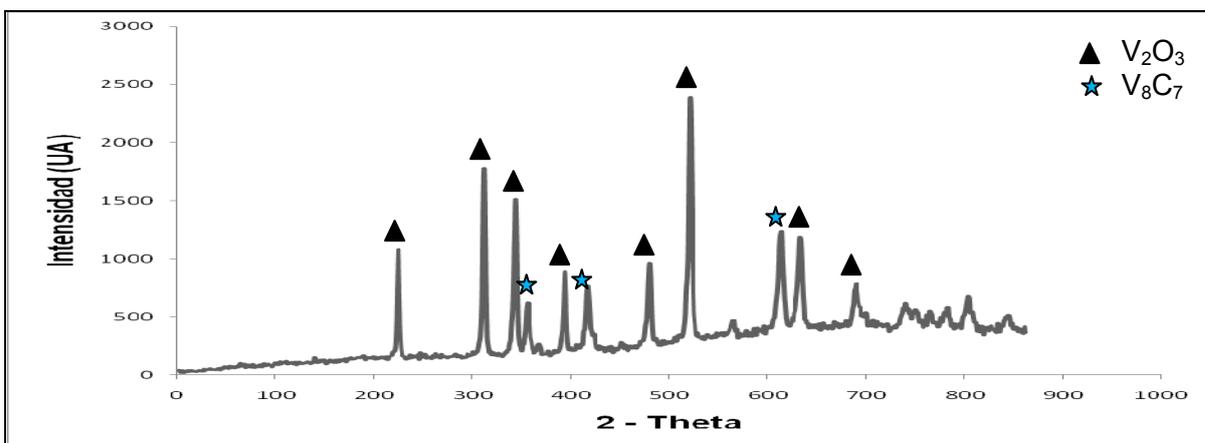


Figura 11. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0

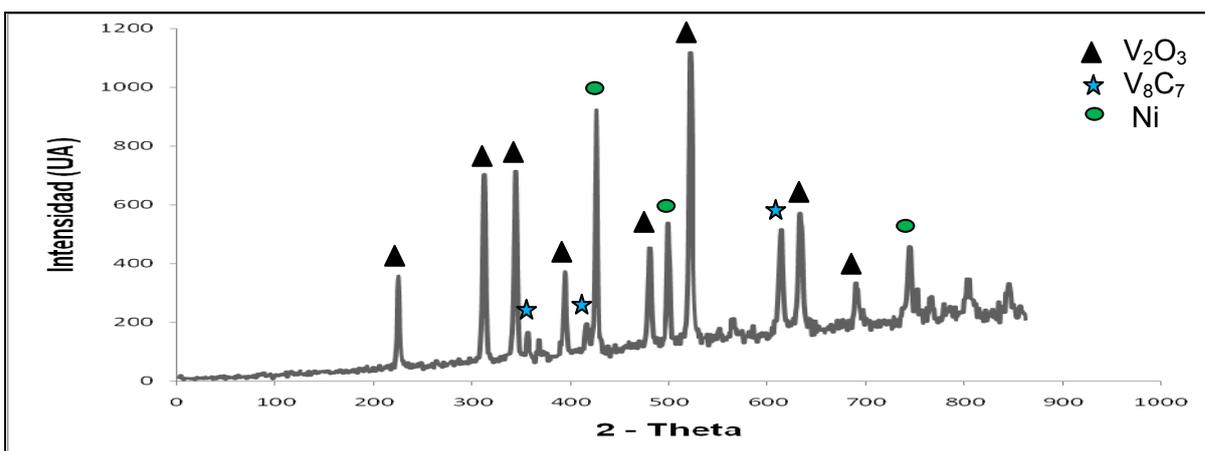


Figura 12. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.15

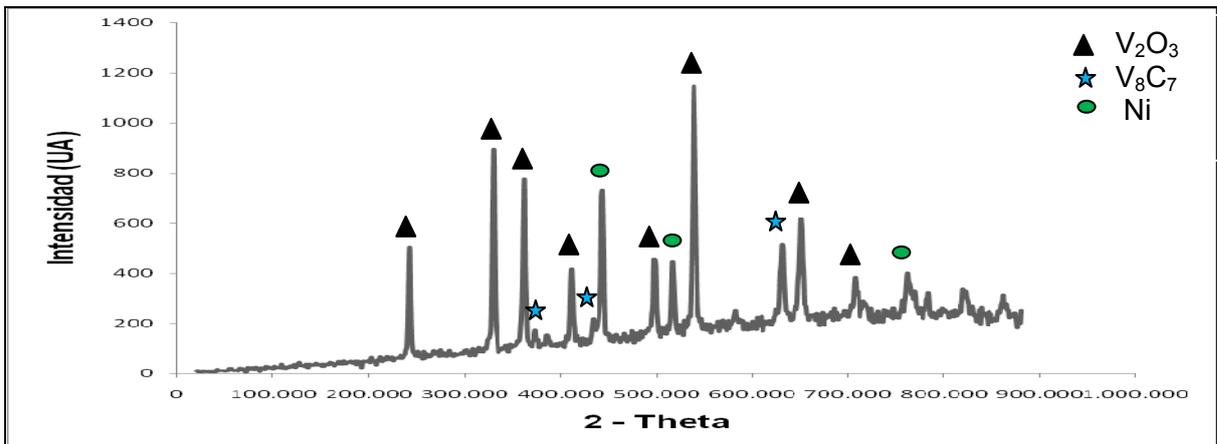


Figura 13. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.21

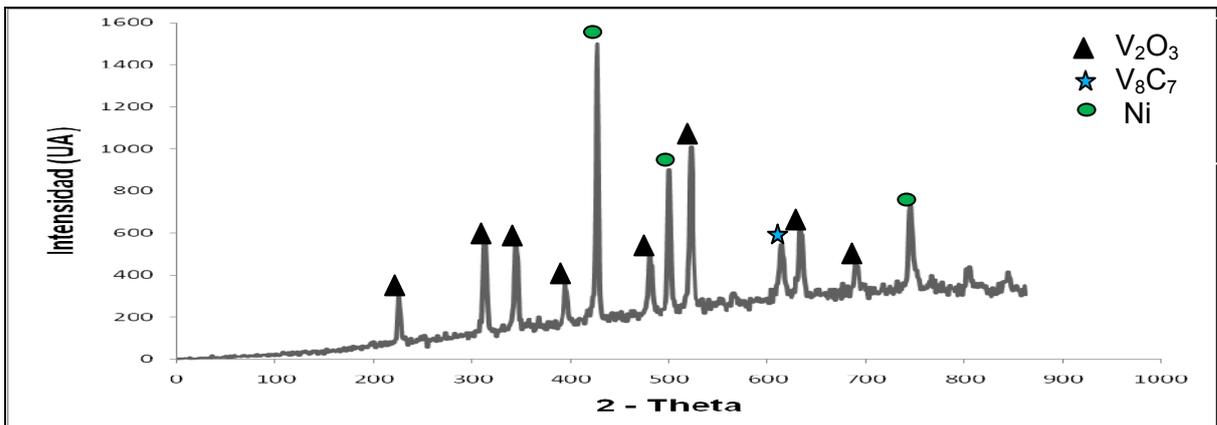


Figura 14. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.35

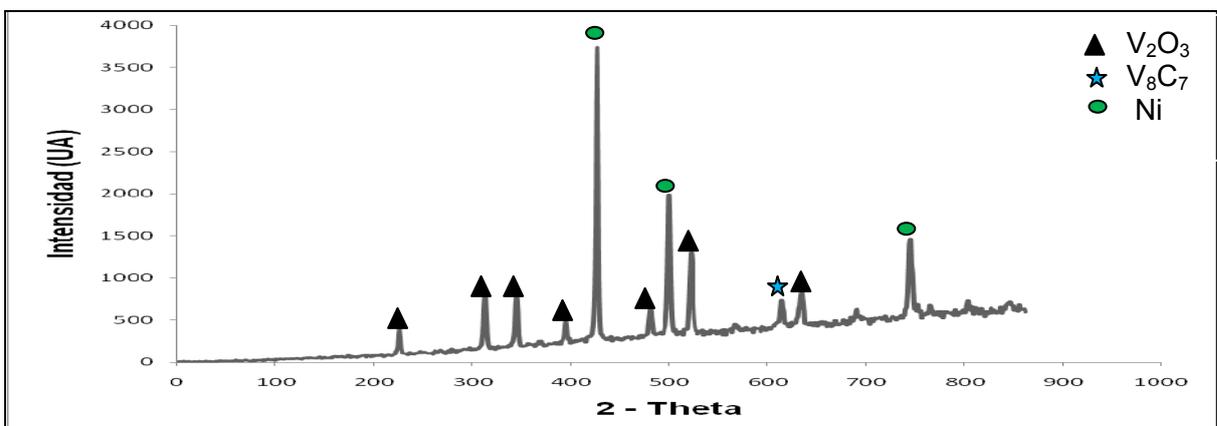


Figura 15. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 0.62

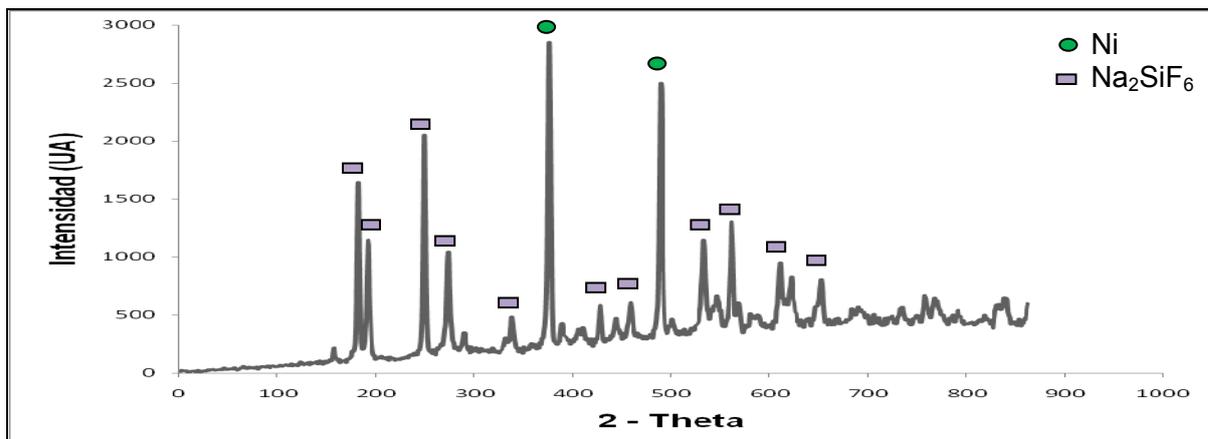


Figura 16. Patrones de difracción de rayos – X, para el catalizador sintetizado con una relación Ni/(Ni+V) de 1

El patrón de DRX obtenido para la relación de Ni/Ni+V de 0, (figura 11), es idéntico al reportado en trabajos anteriores para sistemas monometálicos, de carburos de vanadio. [15,27].

Con relación a la figura 16, se observan dos señales, la de níquel metálico y la del fluorosilicato sódico, (Na_2SiF_6), (JCPDF-33-1280), esta se formó debido al post-tratamiento que se le dio al catalizador, con el fin de poder recuperarlo al terminar el proceso de carburización.

En la figura 17 se muestra una comparación de las fases que se formaban a medida que aumentaba la relación de Ni/Ni+V, como se expuso anteriormente se observa una mezcla de fases en todas las relaciones de Ni/Ni+V. En esta comparación puede observarse que a medida que la concentración de vanadio es menor se promueve en baja proporción la formación de la fase carburada V_8C_7 .

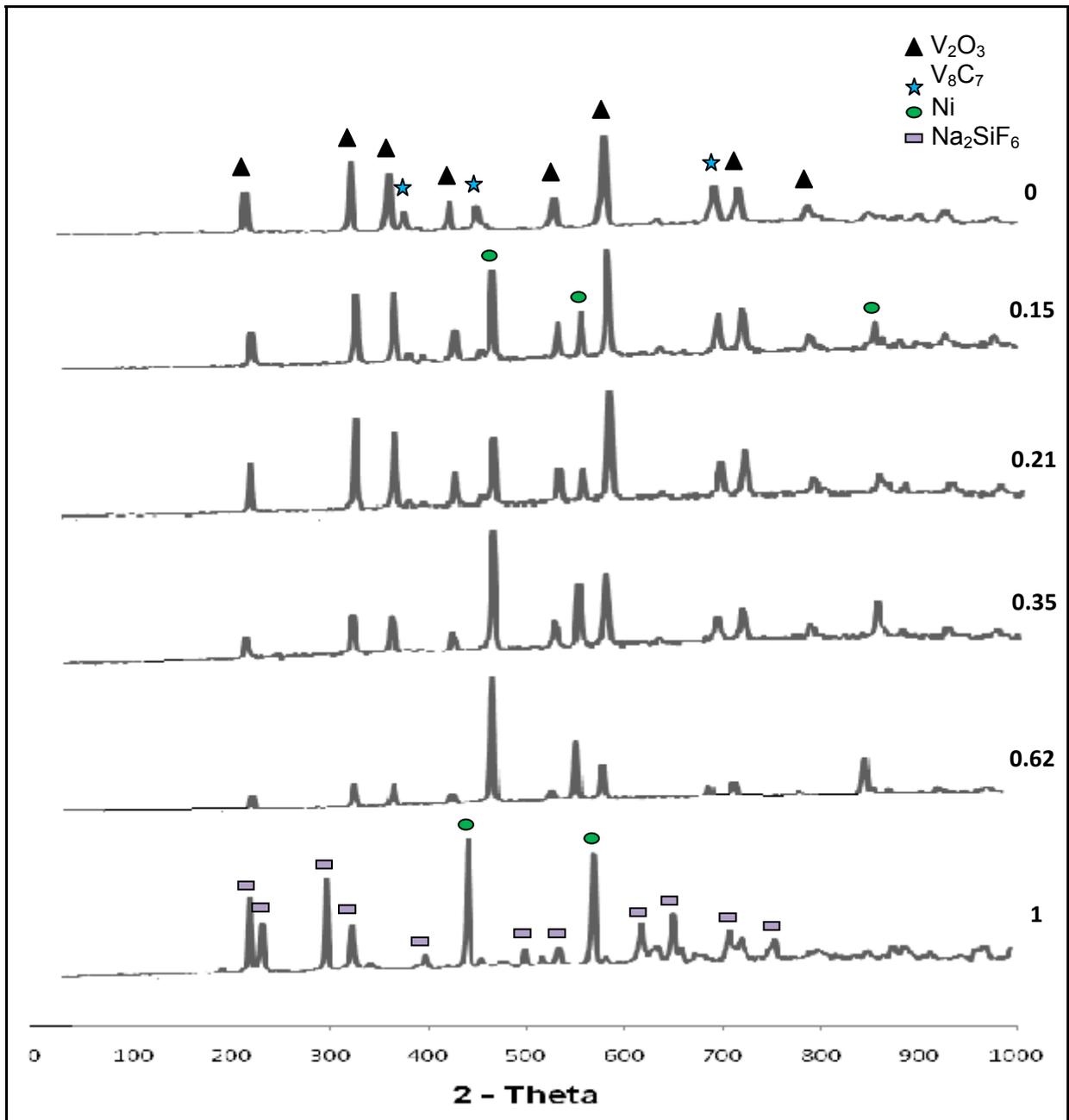


Figura 17. Patrones de difracción de Rayos – X, para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.

Con relación a la aparición de la señal de V₂O₃, ésta se atribuye a la incorporación de oxígeno en el proceso de pasivación. El cloruro de vanadio (III), al ser tratado con H₂ se transforma en vanadio metálico (Ec.1), luego este reacciona con el gas natural y se transforma en carburo, (Ec.2), si esta reacción es completa, se esperaría que



todo el vanadio metálico producido en el proceso de reducción reaccionara con el gas natural, y sólo se formara la fase V_8C_7 , como se observa en la ecuación 2. Pero, si por el contrario esta reacción de carburización es incompleta, el vanadio metálico libre puede reaccionar con algún agente externo que se incorporara al proceso de carburización y traer como consecuencia un producto colateral. En nuestro caso, el oxígeno se incorporó al proceso de carburización durante la pasivación y el producto fue el V_2O_3 .



Otra explicación, que se le puede dar a la aparición del óxido de vanadio (III), es si se considera un proceso de carburización completo, luego de haber formado sólo la fase V_8C_7 al introducir el oxígeno en el proceso de síntesis de los carburos de vanadio durante la pasivación, éste debido a su alta capacidad de difusión y facilidad para ocupar los sitios octaédricos en los intersticios de la red cristalina del carburo, [26] puede haber provocado el desplazamiento del carbono y por lo tanto traer como consecuencia una oxidación del vanadio.

6.1.2) Temperatura de síntesis de los carburos de vanadio.

Se logró obtener los carburos de vanadio, específicamente la fase V_8C_7 , con una temperatura menor a la reportada en trabajos anteriores, [15, 27, 32,33] este hecho puede atribuirse a la utilización de un fuerte agente carburizante, como lo es el gas natural. Esta consideración es reportada por Oyama y colaboradores. [32].

6.1.3) Determinación del área específica y del volumen de poro para los diferentes catalizadores sintetizados.

En la tabla 21, se puede observar que los todos los valores de área específica obtenidos son bastante parecidos al igual que los volúmenes de poro. También se



puede apreciar que para las relaciones Ni/Ni+V de 0; 0.15; 0.21; 0.35 y 0.62, se obtuvieron áreas específicas relativamente altas, entre 96 y 86 m².g⁻¹, según la bibliografía consultada el valor de área específica más alto para catalizadores, no soportados, es el reportado por Oyama y colaboradores [32], el cual logró obtener carburos de vanadio con un área específica de 60 m².g⁻¹.

Tabla 21. Área específica y volumen de poro de los catalizadores.

Relación de Ni/Ni+V	Área específica (m ² . g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ . g ⁻¹)
0	96	6.3
0.15	93	6.8
0.21	92	7.9
0.35	89	6.7
0.62	86	6.7
1.00	9	-

6.1.4) Microscopía Auger de Barrido.

En la figura 18 a, se observan las bandas de vanadio en 428, 469 y 509eV, y la de carburo se le atribuye a la señal aparecida con poca intensidad en 263 eV, En la figura 18 b, por su parte se aprecia en 707, 772 y 884 eV las señales de Níquel, a 263 la de carburo y en 469 y 509 eV un solapamiento de las bandas de vanadio con las de oxígeno las cuales de encuentran en 466 y 503 eV. En base a los resultados mostrados en la Microscopía Auger de Barrido, se podría decir que en la superficie teníamos presencia de carburos, níquel y oxígeno.

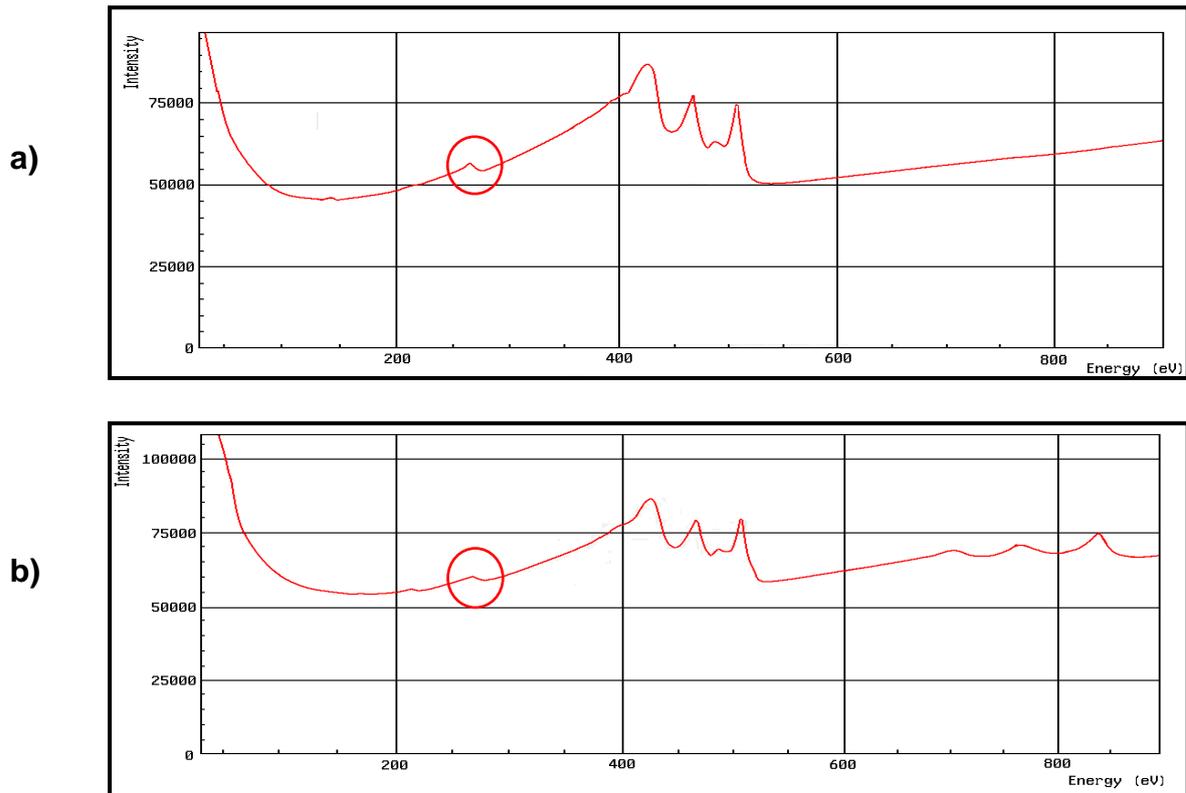


Figura 18. Espectros de Auger de los sólidos sintetizado con una relación a) Ni/(Ni+V) de 0; b) una relación Ni/(Ni+V) de 0,62.

Con relación, a la banda de carburo observada en 263ev para ambas relaciones de Ni/Ni+V, este valor tiene una especial relevancia en la presente investigación, ya que es la primera vez que esta señal se logra identificar empleando como técnica la Microscopía Auger de Barrido.

En la figura 19 a y 19 b, se pueden observar las micrografías de barrido obtenidas en el SAM, para las relaciones de Ni/Ni+V de 0 y 0.62, se logró determinar que los sólidos presentan un tamaño de partícula del orden micrométrico de los 40 μm , respectivamente y una aglomeración de partículas.

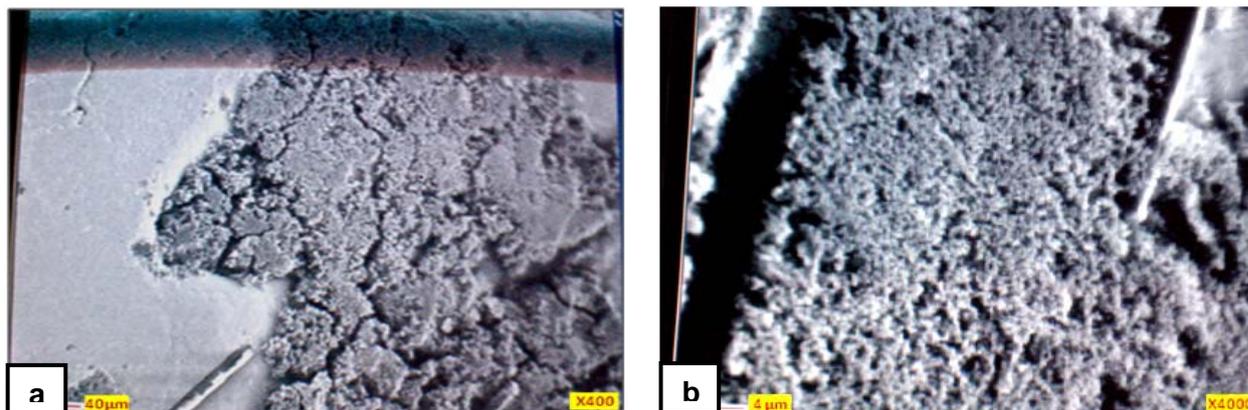


Figura 19. Micrografías de barrido realizadas en el SAM para los sólidos sintetizados con una relación a) Ni/Ni+V de 0 y, b) Ni/Ni+V de 0.62.

6.1.5) Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados.

Para las reacciones de hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados, con Aroclor 1260, se logró una conversión alrededor del 49% para la relación Ni/Ni+V de 0.15 (Figura 20) y de 69% para el sistema catalítico con relación Ni/Ni+V de 0.21, (Figura 21). Comprobando de esta manera, la eficiencia de ambos catalizadores en este tipo de reacciones.

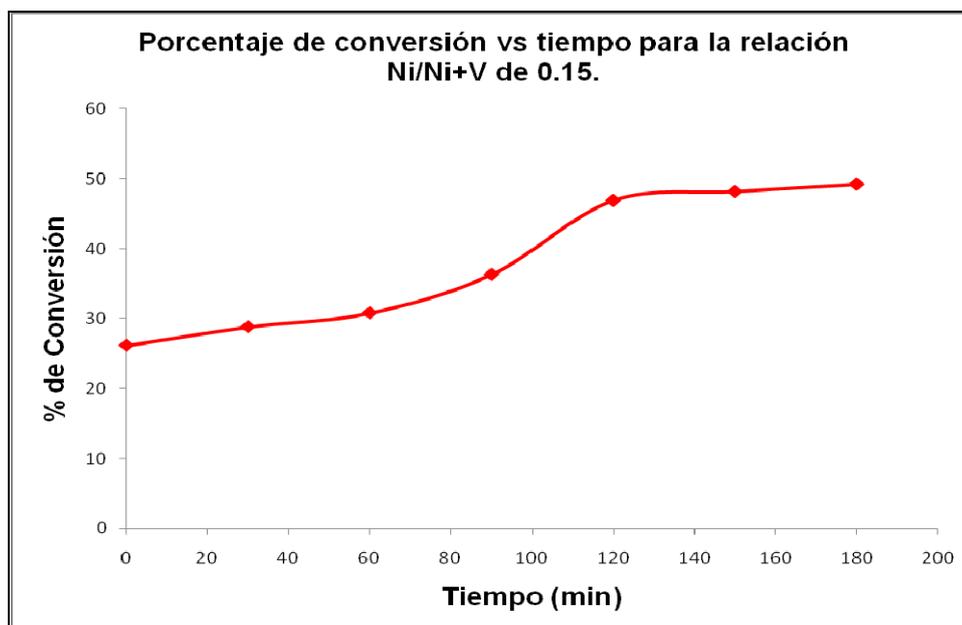


Figura 20. Porcentaje de conversión vs tiempo de reacción para la relación Ni/Ni+V de 0.15

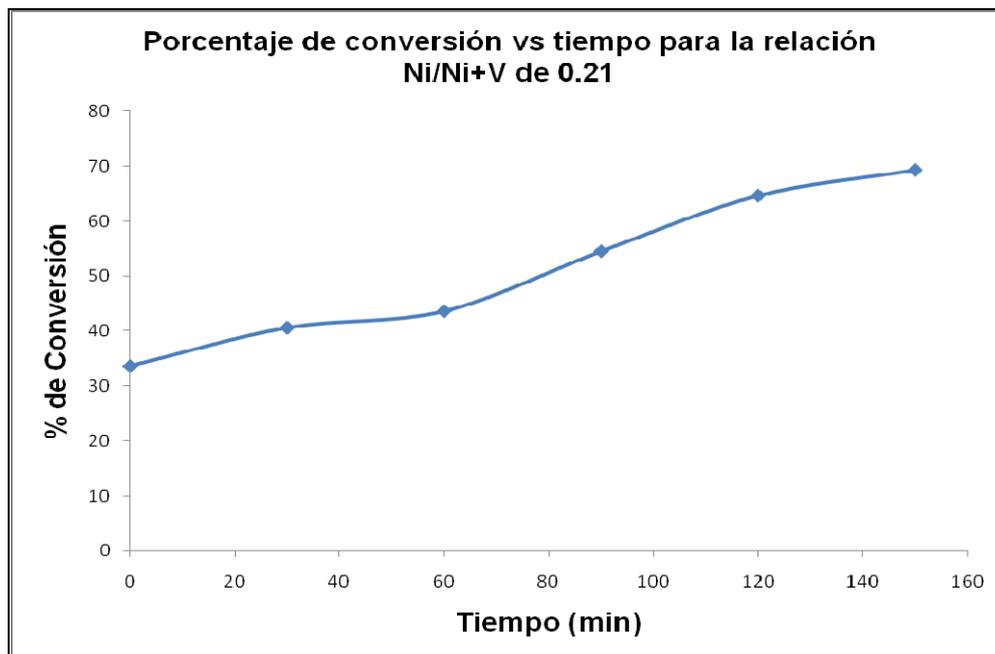


Figura 21. Porcentaje de conversión vs tiempo de reacción para la relación Ni/Ni+V de 0.21.

En la figura 22 se puede apreciar una comparación entre los porcentajes de conversión y el tiempo de reacción para las relaciones de Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21. En este se observa claramente una progresiva activación de los catalizadores con el tiempo de reacción, este hecho puede estar relacionado con la evacuación de oxígeno superficial remanente depositado durante la etapa de pasivación o bien, por la sulfuración de la superficie de carburo de vanadio. También logra observarse que la relación Ni/Ni+V de 0.21, posee un mayor valor de conversión, para un tiempo de 150 minutos.

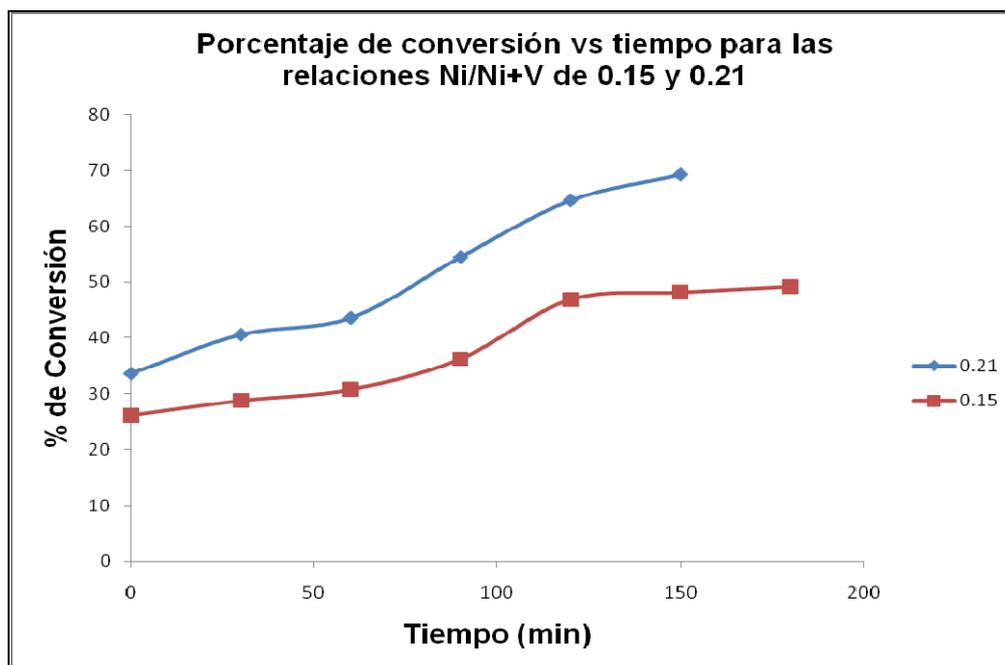


Figura 22. Comparación de los valores de conversión obtenidos para las relaciones Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21.

Con relación a los productos de reacción, para el catalizador de 0.15 se obtuvo benceno puro y para el catalizador de 0.21 una mezcla de benceno y ciclohexano. La obtención de estos productos puede darse mediante el cumplimiento de dos pasos en la reacción, uno sería la hidrogenación de la molécula de BPC y el otro, la ruptura de la molécula de bifenilo.

En la tabla 22, se muestran los productos de reacción obtenidos para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V y los porcentajes de conversión.

Tabla 22. Productos de reacción y los porcentajes de conversión, obtenidos para las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.

Relación de Ni/Ni+V.	Productos de reacción.	% de Conversión.
0	No se obtuvieron.	0



0.15	Benceno.	49 ^a
0.21	Benceno y ciclohexano.	69 ^b
0.35	No se obtuvieron.	0
0.62	No se obtuvieron.	0
1.0	No se obtuvieron.	0

a y b Ver en el apéndice 2, los cálculos realizados para obtener los valores de conversión.

En la tabla 22, se observa que no se logró obtener productos de reacción para las relaciones Ni/Ni+V de 0; 0.35; 0.62 y 1, pero en cambio si ocurrió el proceso de hidrodeshlorinación para las relaciones Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21. Este hecho puede explicarse mediante una teoría denominada *control remoto*.

Esta teoría se basa en la creación de un sitio coordinativamente insaturado, y la presencia de dos fases una promotora (donor), (Ni_x-S_y) y una fase activa (aceptor), (V₈C₇). Los sitios activos, en esta teoría son creados por un tipo de especies de hidrógeno, llamadas *spillover hidrógeno*. [34]. Estas especies se crean mediante una ruptura homolítica del enlace de hidrógeno. [35].

Debido a lo antes mencionado, era de esperarse que para las relaciones Ni/Ni+V de 0 y 1 no se observara ningún tipo de reactividad hacia la reacción de hidrodeshlorinación de BPC, ya que en estos no se encontraba la presencia de la fase donora y promotora al mismo tiempo.

Con relación a las otras relaciones Ni/Ni+V (0.35 y 0.62), no se observó reactividad hacia la reacción de hidrodeshlorinación catalítica de BPC, a pesar de tener la presencia de la fase promotora y aceptora en ambos catalizadores. Este hecho puede explicarse si se considera que la presencia de níquel en la superficie del catalizador era mayor que la de vanadio en ambos precursores y por lo tanto, éste bloqueaba los sitios activos del carburo, trayendo como consecuencia que no se observaran productos de reacción ni porcentaje de conversión.

Sólo las relaciones Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21 poseen la proporción adecuada de níquel y vanadio, para que se lleve a cabo la reacción de hidrodeshlorinación catalítica de BPC.

Con relación a los porcentajes de conversión obtenidos, (ver tabla 20), los valores mostrados son mayores que los reportados en otros trabajos para reacciones de hidrotratamiento, [27,33], esto puede haber sido debido a la obtención de altas áreas superficiales.

En la figura 23 se observa una comparación de todos los catalizadores sintetizados versus sus respectivas conversiones. En esta representación se puede observar que la relación Ni/Ni+V de 0.21 muestra el mayor porcentaje de conversión para la reacción de hidrodeshlorinación de BPC, para un tiempo de 150 minutos, este valor se consideró como el óptimo, para la reacción en estudio.

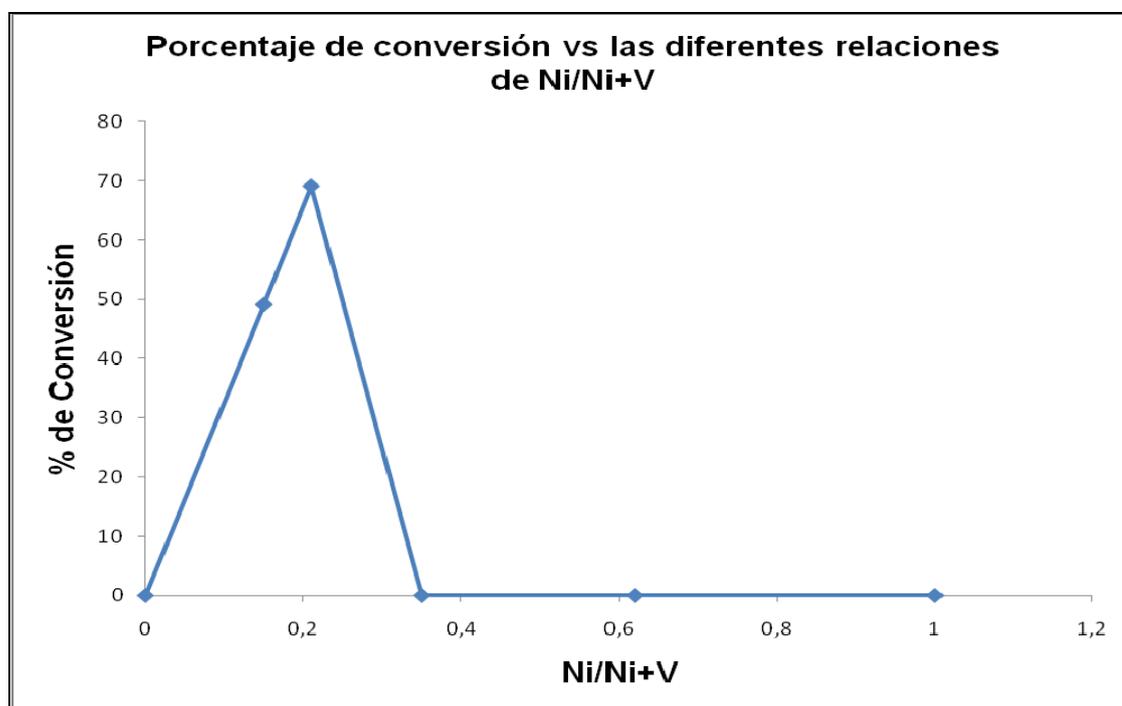


Figura 23. Comparación de los diferentes porcentajes de conversión vs las diferentes relaciones de Ni/Ni+V.



CAPITULO VII

CONCLUSIONES

Se logró obtener carburos de vanadio, específicamente la fase V_8C_7 , así como también óxido de vanadio (V_2O_3) y níquel metálico (Ni), empleando por primera vez una mezcla carburizante de gas natural en hidrógeno.

Se logró observar por primera vez mediante la técnica de Microscopía Auger de Barrido, la banda de carburo, en 263ev.

Los catalizadores que presentaron reactividad en la reacción de hidrodeshlorinación catalítica de Bifenilos Policlorados fueron los que poseían una relación Ni/Ni+V de 0.15 y 0.21, los valores de conversión obtenidos fueron de 49 y 69%, respectivamente. El comportamiento de los catalizadores sintetizados sigue el modelo del control remoto.



RECOMENDACIONES

Realizar el relleno del reactor para el proceso de síntesis de los carburos de vanadio con un material diferente a la lana de cuarzo, (por ejemplo láminas de acero), ya que el sólido obtenido luego del proceso de carburización, es muy fino y por lo tanto se queda adherido a la misma, trayendo como consecuencia, poca obtención del catalizador y no permitiendo una caracterización más profunda de los mismos.

Realizar una purificación de la bombona de nitrógeno, con el fin de eliminar la cantidad de oxígeno presente en las mismas, y así evitar la formación de V_2O_3 . Una manera de purificación podría ser utilizando unas trampas de Pd soportado sobre carbón y otra de zeolita, como las utilizadas para la bombona de hidrógeno.

Realizar el proceso de pasivación en la síntesis de los carburos de vanadio a temperatura ambiente, con el fin de evitar favorecer la formación de óxidos a altas temperaturas. Para enfriar al sistema se podría utilizar argón o hidrógeno.

Sintetizar catalizadores no soportados de carburos de vanadio-níquel, con relaciones Ni/Ni+V comprendidas entre 0.21 y 0.35 para poder observar si existe un valor dentro de este rango que proporcione un porcentaje de conversión mayor al encontrado en la presente investigación.



BIBLIOGRAFIA.

- [1] L. Gil, Manual Técnico para el manejo de los Bifenilos Policlorados (BPC). Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2004).
- [2] C. Paratori, Manual de Chile sobre el manejo de Bifenilos Policlorados (BPC's; Askareles). Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (PNUMA). (2004)
- [3] E. Lopera, Purificación de aceites aislantes contaminados con bifenilos policlorados (BPC's). Dyna rev.fac.nac.minas vol.73 no.150 Medellín (2006)
- [4] UNEP Chemicals, BPC Transformers and Capacitors From Management to Reclassification and Disposal. United Nations Environment Programme (2008). <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/BPCtranscap.pdf>.
- [5] UNEP Chemicals, Guidelines for the Identification of BPCs and Materials Containing BPCs. United Nations Environment Programme. (2008) <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/BPCident/BPCid1.pdf>
- [6] Comisión para la Cooperación Ambiental de América del Norte, Plan de Acción Regional de América del Norte (PARAN). (2008) http://www.cec.org/files/PDF/POLLUTANTS/BPCs_ES.pdf
- [7] L. Gil, Lineamientos Estratégicos para la Gestión de los Bifenilos Policlorados (BPC) en Venezuela. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2004)
- [8] M. Gil, Informe Ciudadano de la Situación de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en Venezuela. Fundación Aguaclara. (2006)
- [9] E. Lopera, Purificación de aceites aislantes contaminados con bifenilos policlorados (BPC's). Dyna (2008) <http://144.16.65.194/energy/HC270799/HDL/ENV/envsp/Vol314b.htm>.



- [10] M. Furue, *Dermatological Sci. Environ Health Perspect.* Vol. 60 (1985). 321 – 325. <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1568546>.
- [11] J. Martínez, *Guía para la gestión integral de residuos peligrosos. Centro coordinador del convenio de Basilea.* (2008). Tomo 5. http://www.idrc.ca/uploads/user-S/11437513101gr-01_05-convenios_pag39-44.pdf.
- [12] E. Monroy, *Informe Preliminar de Inventarios de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP) en la República Bolivariana de Venezuela. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente.* (2006)
- [13] M. Balanza, *Guía para el manejo de los Bifenilos Policlorados (BPC). Programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente (PNUMA).* (2006)
- [14] P. Betancourt, *Guía de Hidrotratamiento. Trabajo no publicado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ciencias. Centro de Catálisis, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas.* (2000).
- [15] E. Delfín, *Estudio de carburos bimetálicos en base a vanadio como catalizadores para Hidrotratamiento. Trabajo de Grado.* (2006) Universidad Simón Bolívar.
- [16] F. Bello. *Nuevo microanálisis cuantitativo de metales empleando microscopía electrónica de barrido con dispersión de energía de Rayos X. Tesis Doctoral* (1999) Universidad Complutense de Madrid.
- [17] K. Pérez, *Estudio de la desactivación catalítica durante la hidrodeshlorinación de Bifenilos Policlorados a presión atmosférica. Trabajo Especial de Grado.* (2007) Universidad Central de Venezuela.
- [18] P. Mijares. *Estudio de DHOX del n – butano y n-pentano, sobre diferentes catalizadores. Tesis Doctoral.* (2008) Universidad Central de Venezuela. http://www.tdcat.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-1020104-122205//04Nam04de09.pdf



- [19] S. Brunauer, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.". *Journal of American Chemical Society*. Vol 60, (1938) 309-319.
- [20] P. Cerbuna, Difracción con Rayos X. Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón. (2008) (icma). <http://www.cienciaviva.net/noticias/difracrayosx.pdf>
- [21] D. Skoog, "Principios de Análisis instrumental". 5ta Edición., Mc Graw – Hill Interamericana de España, S.A.U., España (2001)
- [22] P. García. Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso, 2004/2005.
- [23] Universidad de Córdoba, Espectroscopía Foteoelectrónica de rayos X (XPS) (2008) <http://www.uco.es/~iq2sagri/TranspTema8.pdf>
- [24] F. Murena. "Catalytic Hydrodechlorination of a BPC Dielectric Oil" *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34. 4382-4385.
- [25] B. Zhang, "Synthesis of vanadium carbide by mechanical alloying". *Journal of Alloys and Compounds* 392 (2005) 183-186.
- [26] H. Know, n-Butane Dehydrogenation over Vanadium Carbides: Correlating Catalytic and Electronic Properties. *Journal of Catalysis* 190, (2000) 60–68
- [27] R, Patrick. "Comparison of vanadium carbide and nitride catalysts for hydrotreating". *Catalysis Communications* 5 (2004). 79-82
- [28] E. Rivas, Desclorinación catalítica de bifenilos policlorados empleando catalizadores soportados a base de vanadio. Trabajo Especial de Grado (2008). Universidad Central de Venezuela.
- [29] F. Murena, Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl. *Applied Catalysis B: Environmental* 38 (2002) 39–50.

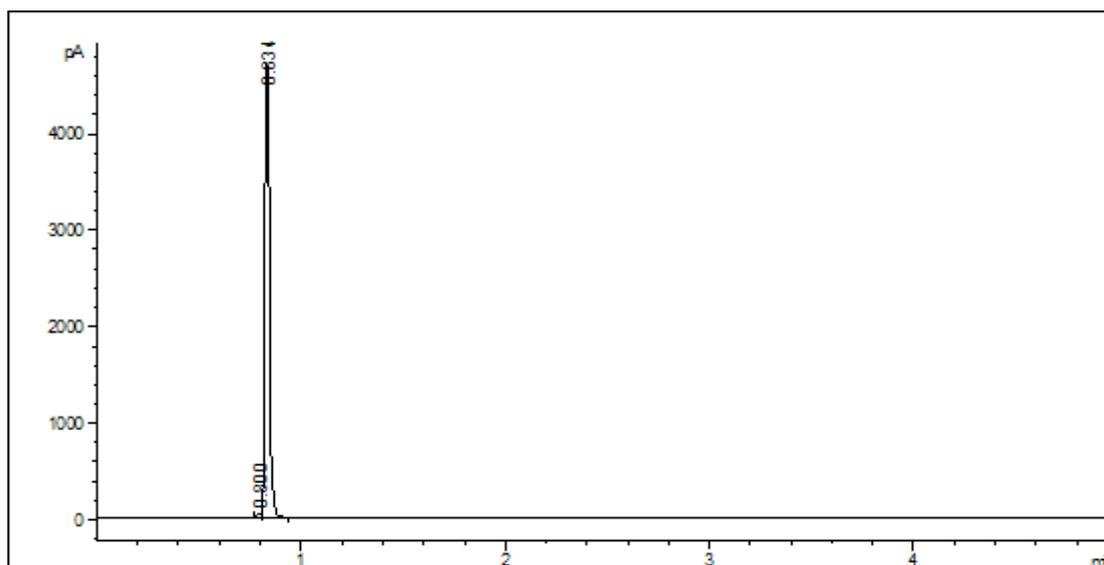


- [30] S. Pinto, Síntesis de nanopartículas de vanadio soportadas sobre carbón propiedades estructurales y catalíticas. Centro de Síntesis Organometálica y Macromolecular. Universidad Central de Venezuela.
- [31] G. Brauer, "Técnicas generales de laboratorio y métodos preparativos de sustancias inorgánicas de interés en la investigación científica pura o aplicada" Reverté, (1958).
- [32] T. Oyama, Synthesis of Vanadium Carbide by Temperature Programmed Reaction. *Journal of Solid State Chemistry* 120, (1955) 320–326.
- [33] J. Lumbreras, Síntesis y Caracterización de Carburos y Nitruros de Vanadio, *Rev. Int. Contam. Ambiente*. 24 (1) (2008), 13-19.
- [34] B. Delmon, Modelling of Hydrotreating catalysis based on the remote control: HYD and HDS. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 127 (1997), 163-190.
- [35] M. Medina, Estudio del Mecanismo de Reacción en la Hidrodesclorinación Catalítica del Clorobenceno y Decaclorobifenilo empleando Catalizadores soportados de Ni y Mo. Trabajo Especial de Grado (2008). Universidad Central de Venezuela.

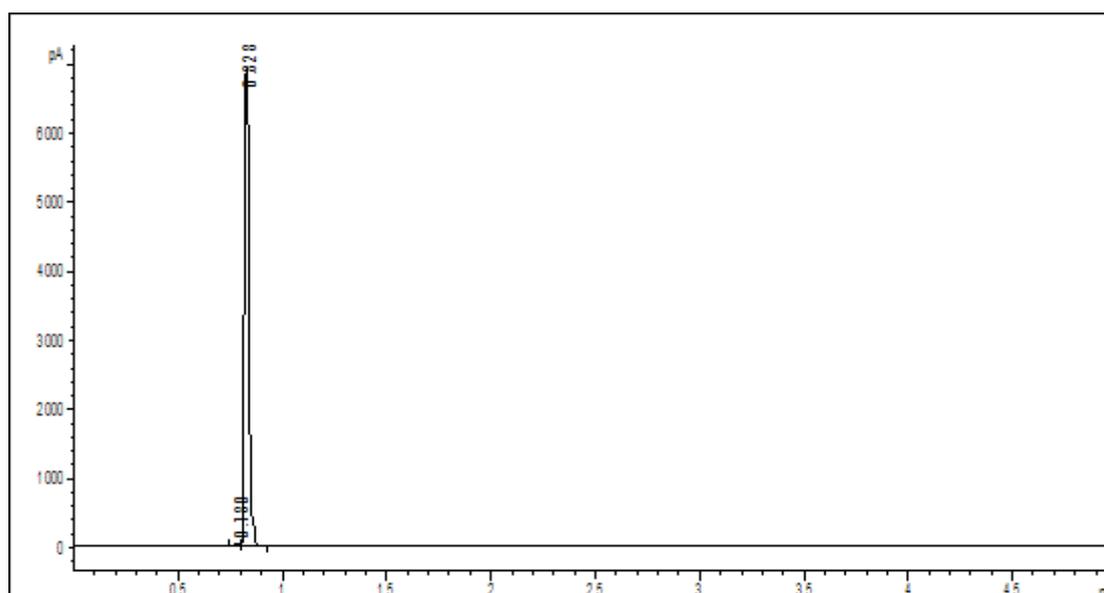


APENDICES

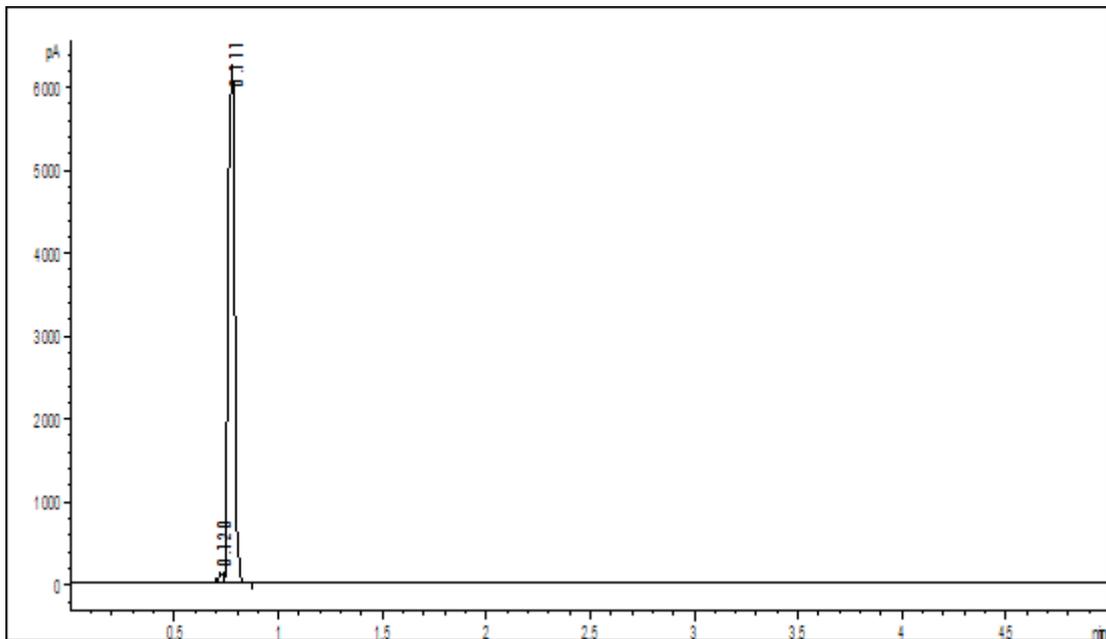
APENDICE 1. Cromatogramas de las Reacciones de Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados para una relación de Ni/Ni+V de 0.15.



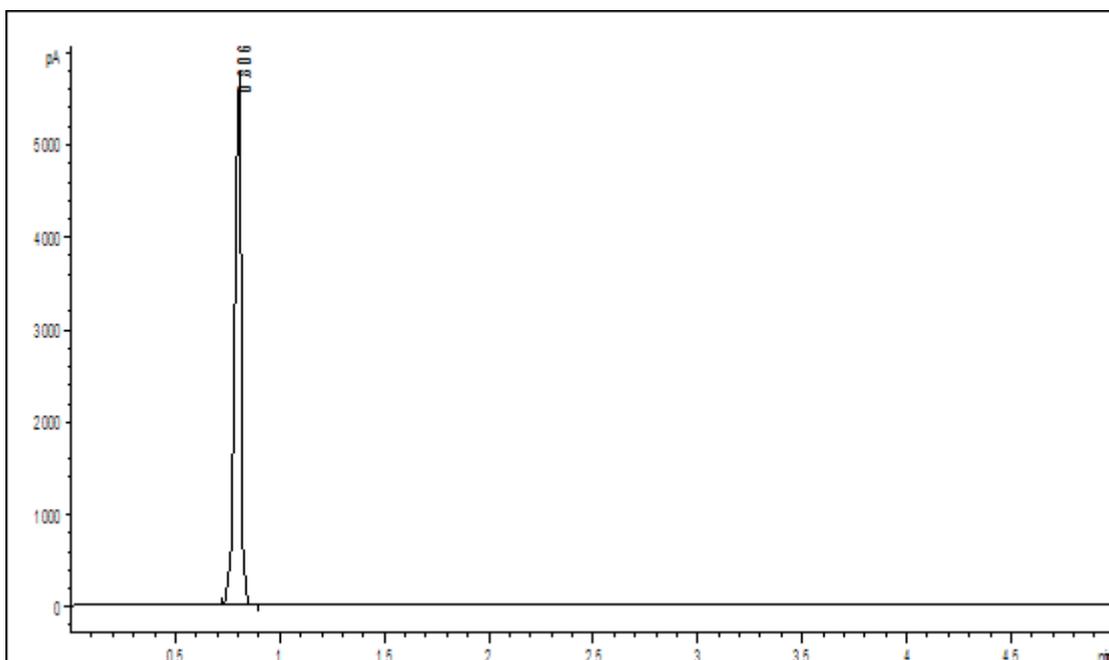
Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 0 minutos.



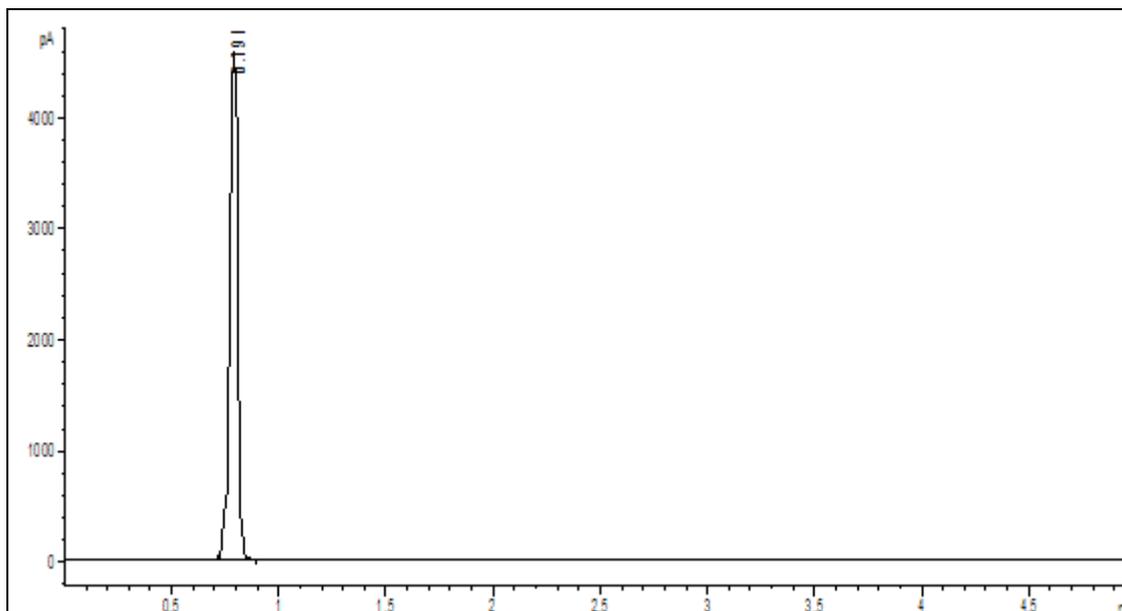
Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 30 minutos.



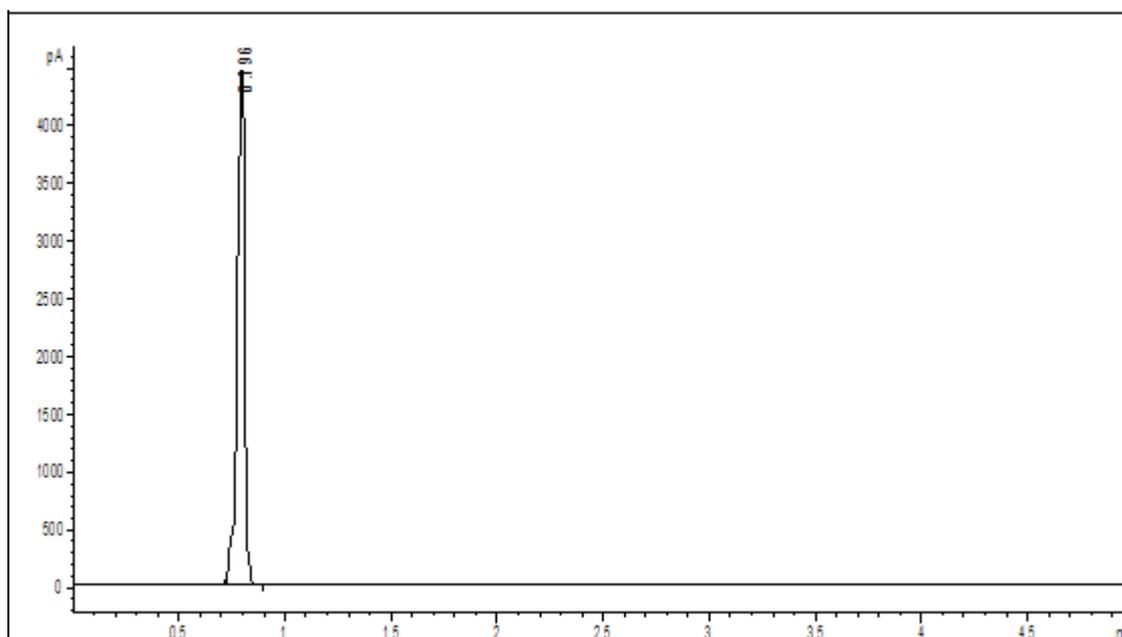
Cromatograma de la reacción de hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 60 minutos.



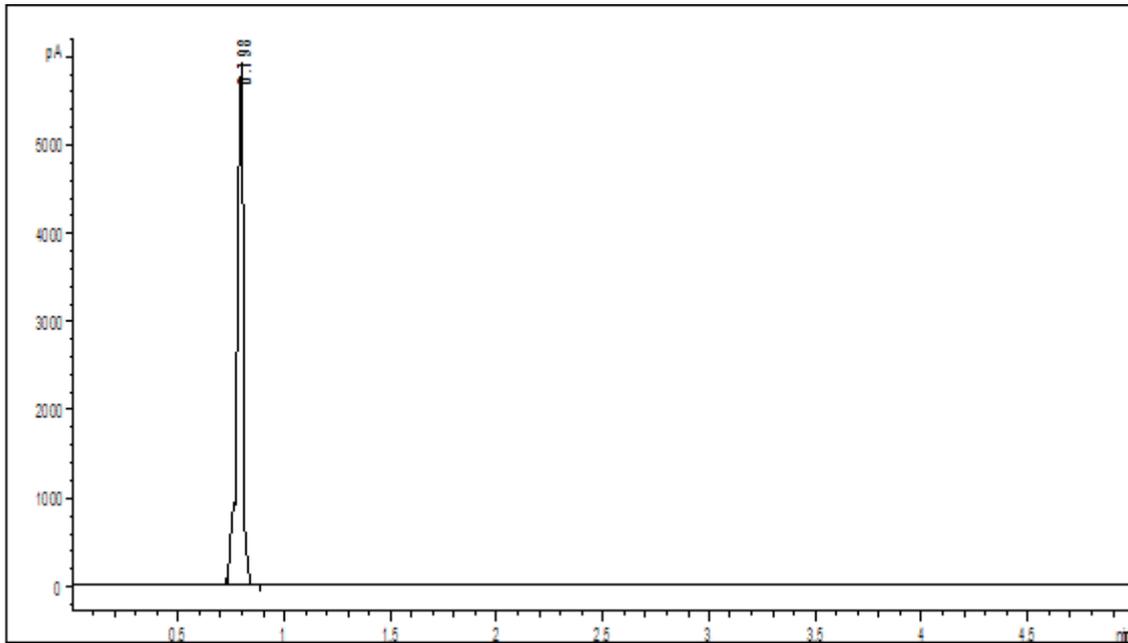
Cromatograma de la reacción de hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 90 minutos.



Cromatograma de la reacción de hidrolesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 120 minutos.



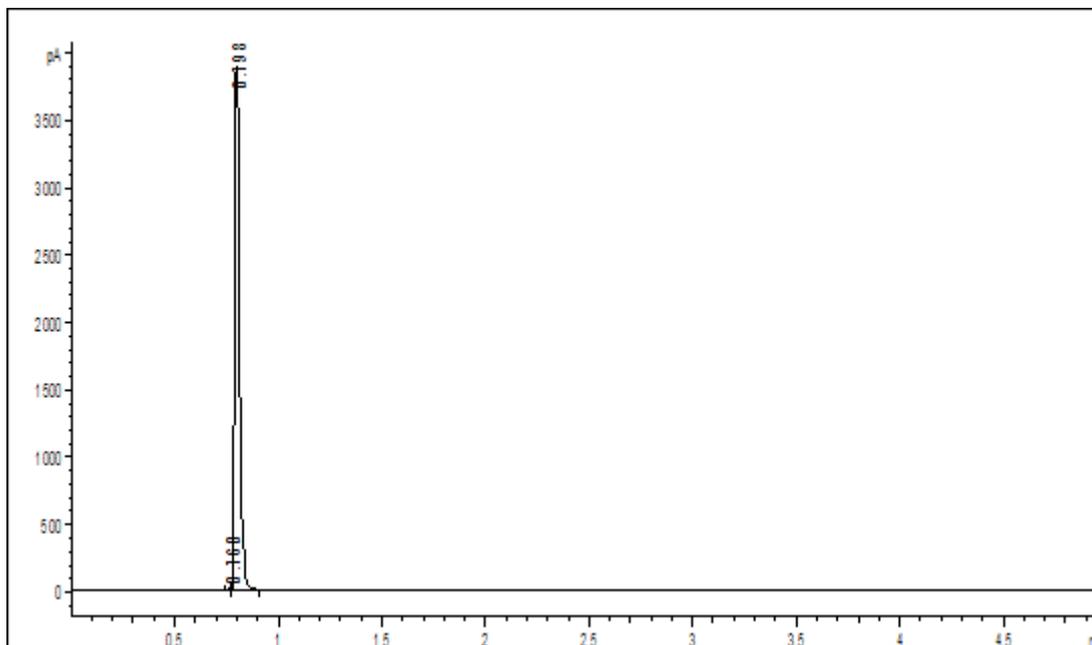
Cromatograma de la reacción de hidrolesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 150 minutos.



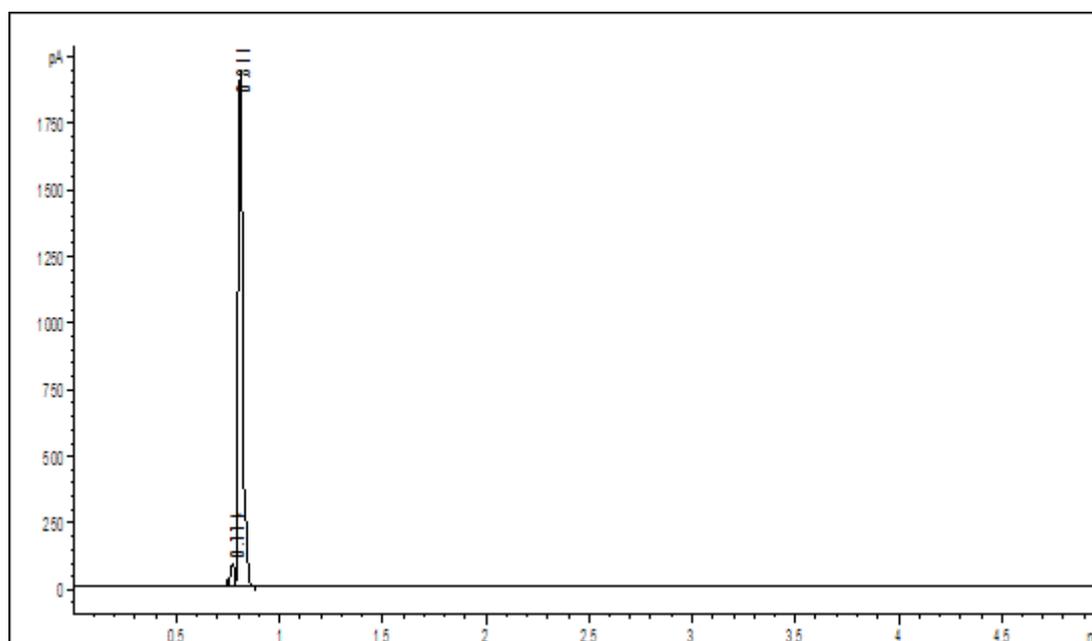
Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.15 en un tiempo de reacción de 180 minutos.



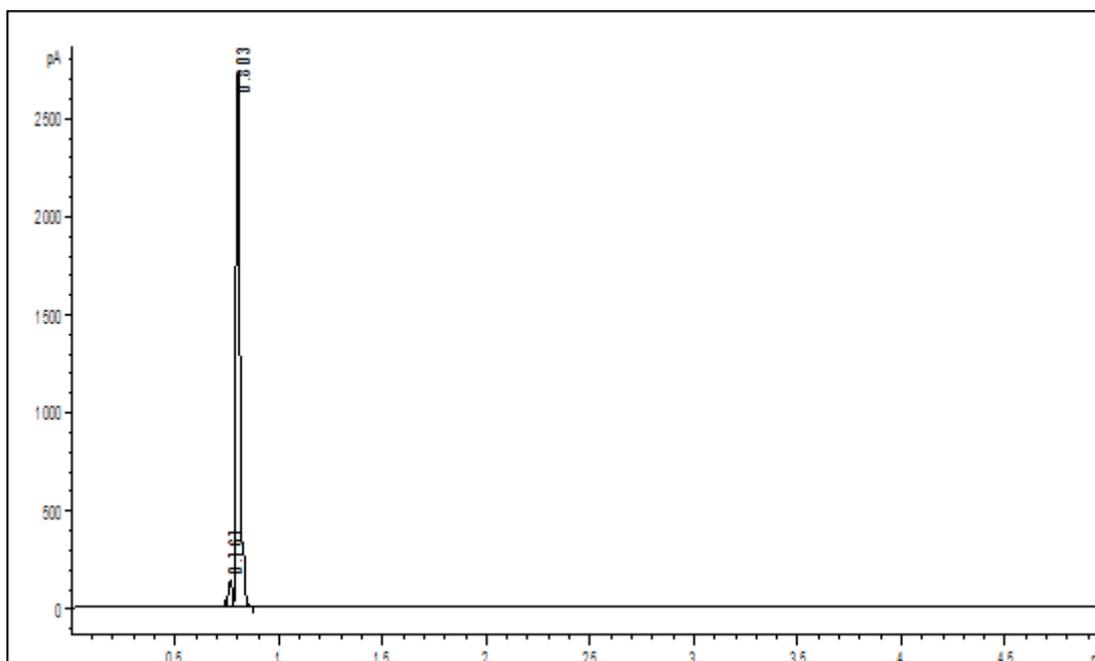
APENDICE 1a. Cromatogramas de las Reacciones de Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados para una relación de Ni/Ni+V de 0.21



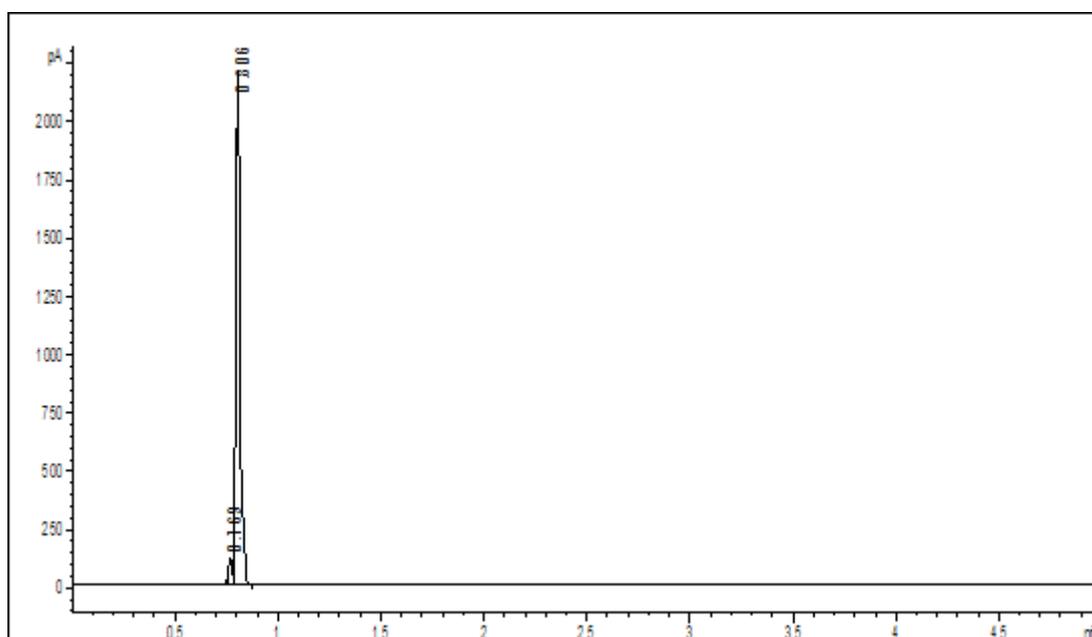
Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.21 en un tiempo de reacción de 0 minutos.



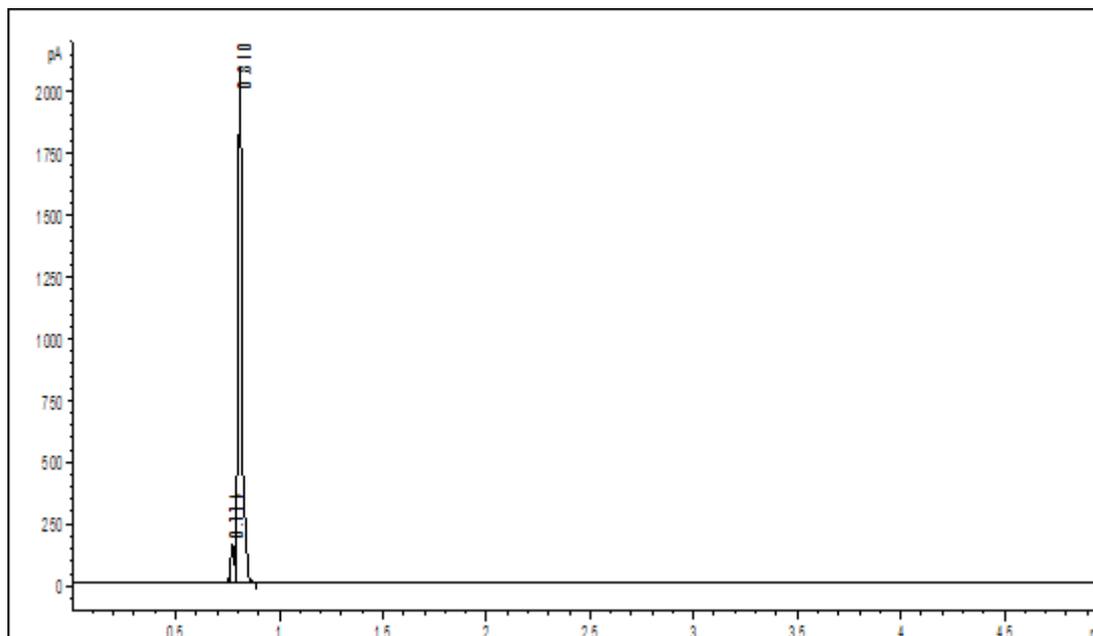
Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.21 en un tiempo de reacción de 30 minutos.



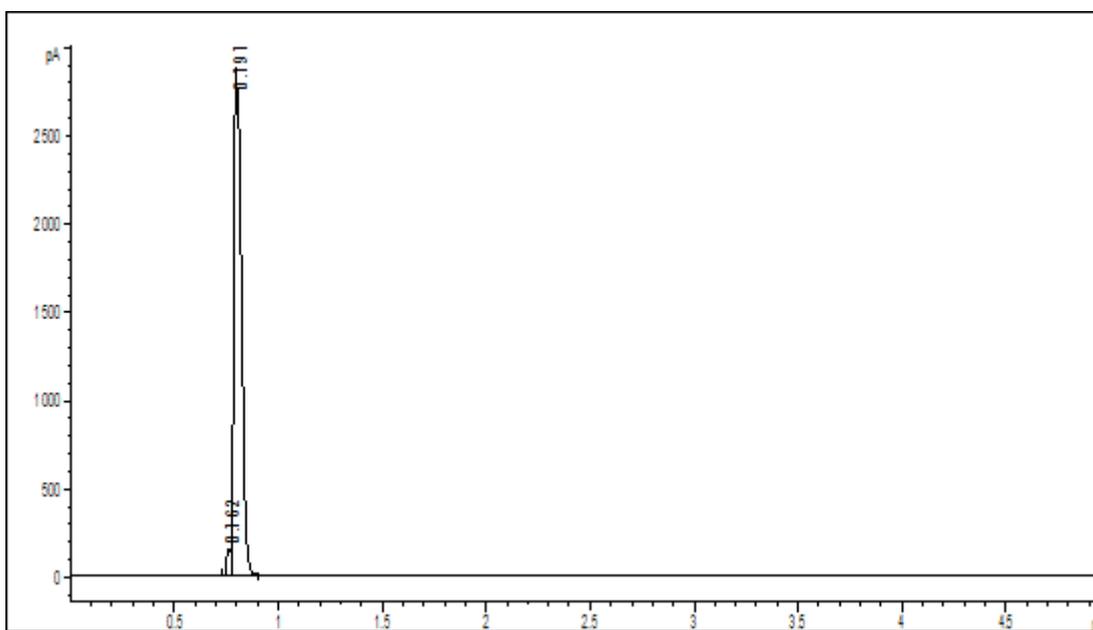
Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.21 en un tiempo de reacción de 60 minutos.



Cromatograma de la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.21 en un tiempo de reacción de 90 minutos.



Cromatograma de la reacción de hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.21 en un tiempo de reacción de 120 minutos.



Cromatograma de la reacción de hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados con una relación Ni/Ni+V de 0.21 en un tiempo de reacción de 150 minutos.



APENDICE 2. Modelo de cálculo, para hallar la conversión para el catalizador de 0.21

Concentración de bifenilos: 560ppm.

Verdadera concentración (C_o) = 560*300.

Siendo 300 un factor de dilución.

$$C_o = 168000$$

Conversión:

- ✓ Área de benceno (A_{Bz}): 3951.6 UA
- ✓ Cantidad de muestra inyectada al Cromatógrafo (C_m): 300 μ L.
- ✓ Verdadero valor del área: $Y = A_{Bz}/C_m$

$$Y = 3951.6 * 300$$

$$Y = 1185480$$

Ecuación de la recta de la curva de calibración: $Y = 10.182 x + 1070.2$

Siendo Y = Área y X = Concentración.

$$X = (Y - 1070.2) / 10.182$$

$$X = (1185480 - 1070.2) / 10.182$$

$$X = 116323.88$$

% de Conversión = (Concentración final (X) / Concentración inicial (C_o)) * 100

% de Conversión = (116323.88 / 168000) * 100

% de Conversión = 69.2%