

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**Estudio de la reactividad en Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos
Policlorados (Aroclor 1260) empleando fases mixtas de Carburos y Nitruros de
M-Mo (M=Co, Ni).**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el **Br. Jonathan
Portmann Niño**, para optar por el
título de Licenciado en Química.

Caracas, Venezuela

Octubre, 2008



Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: **“Estudio de la reactividad en Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilos Policlorados (Aroclor 1260) empleando fases mixtas de Carburos y Nitruros de M-Mo (M=Co, Ni)”**. Presentado por el Br. Jonathan Portmann Niño, 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. Virginia Sazo
(Jurado)

Prof. Eglé Pietri de Garcia
(Jurado)



DEDICATORIA

Dedico mi tesis a Dios por haberme dado tanta paciencia para afrontar todos los problemas y vicisitudes que transcurrieron en mi vida universitaria por cuidarme de no caer en vicios y en ningún tipo de riesgos que pusieran en peligro mi vida.

A mi mamá, Fanny Niño, y a mi papá, Ervin Norvert Portmann Kessler, por haberme criado y por inculcarme todas las normas y conocimientos para poder vivir sin desviarme de la meta, por ser los mejores padres del mundo, por ser mis consejeros día a día incondicionalmente gracias Dios por darme los padres que tengo. Espero que estén siempre conmigo los AMO.

A mi Teo, mi otra mamá, por ser mi apoyo, mi amiga, mi guía y una de las personas que hace que mi vida tenga sentido.

A mi novia Maira Alejandra Valera por hacer que mis pensamientos y actitudes se centraran y organizaran para lograr lo que soy hoy en día.

A mi mejor amiga Gioveska Yepes por ser la persona que incondicionalmente esta allí siempre apoyándome en todo lo que se me ocurra y ayudándome en todas las cosas.

A mi tío Walter Beyer por ayudarme a crecer como persona intelectualmente.

A mi hermana Yohanna Portmann por ser quien es e inspirarme a estudiar esta carrera.



AGRADECIMIENTOS

Mi madre, mi padre, mi tío Walter, mi Teo, la señora Carmen, mi hermana y a Olivia por ser mi fuente de apoyo y inspiración a superar todas mis metas y no dejarme caer cuando las cosas estaban muy difíciles.

A mi novia Maira Alejandra Valera Lopez por apoyarme al 2000% incondicionalmente, por enseñarme el camino correcto y no dejar que me desvíe de las metas propuestas... Eres la mejor no lo olvides...

A mi mejor amiga Gioveska Yepez por estar allí siempre, por apoyarme en todo, por no dejarme flaquear nunca, por darme la oportunidad de tener dinero sin descuidar mis estudios y simplemente por ser mi amiga.

A mi hermanazo Daniel Raul Garcia Sifontes por saber que siempre cuento con el hermano que nunca tuve.

Al Doctor Giovani Yepez por apoyarme en todo y por enseñarme un poco más del valor de la vida y que no solo el valor de las personas está en sus propiedades sino en sus conocimientos.

A la familia Mendez Garcia por ser como mi familia y por estar pendiente de mí incondicionalmente en todo momento.

A la señora Flower (Florencia Lopez Philips) por todas las energías positivas y sus buenas intenciones así como su manera de ver las cosas .

Al teacher por ayudarme todo el tiempo en lo que pudo sin importar cuando y donde.

A todos mis compañeros del laboratorio 129 por todos los momentos felices que me hicieron pasar, por aconsejarme y por aguantarme...

Al Negro Esneyder por apoyarme y ayudarme en las cosas que necesitaba sin importar el tiempo que eso ameritaba.

Al entrenador Carmelo Siso por enseñarme que la manera más fácil de liberar todo el estrés es haciendo deporte.

A Raquelita por su paciencia, dedicación, buenas intenciones y energía positiva para la realización de este proyecto.

A mis amigos los vigilantes de la facultad de ciencias por estar siempre pendiente de todo y de los cafecitos..



RESUMEN

La hidrodesclorinación catalítica (HDCI) es un proceso económico, eficiente y ambientalmente seguro, para la eliminación de compuestos organoclorados, entre ellos los bifenilos policlorados (BPCs); los cuales son compuestos altamente tóxicos y persistentes en el medio ambiente. En el presente trabajo de grado, realizo Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de catalizadores másicos de Co-Mo y Ni-Mo en sus fases: carburada y nitrada, empleados en la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados (Aroclor 1260).

Esta reacción fue estudiada en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y a una temperatura de 200 °C, donde se trató una solución de 500ppm en cloro. Los catalizadores másicos de níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno, en sus estados carburado y nitrado, fueron sintetizados por el método de reducción a temperatura programada con relaciones metálicas de: 0.25, 0.33, 0.50 y 0.75 (átomo Ni/átomos totales). Todos estos catalizadores fueron presulfurados empleando CS₂ y seguidamente, se realizó la reacción de hidrodesclorinación de BPCs, en flujo de Hidrogeno.

Los resultados indican que los nitruros son más activos que los carburos y los óxidos correspondientes, los carburos de metales de transición, así como los nitruros presentan diferencias superficiales entre ellos. Mientras el carbono se difunde a altas temperaturas para formar el carburo, el nitrógeno puede permanecer en la superficie [39]. Este nitrógeno superficial podría ser responsable de la disminución aun mas importante de área de los nitruros bimetálicos estudiados. Los sólidos fueron comparados con un catalizador comercial (AERO HDS-3A) dando como resultado que los nitruros son mas activos que el catalizador comercial.



ÍNDICE GENERAL

I. Introducción	10
II. Marco Teórico	12
2.1) Bifenilos Policlorados	12
2.1.1) Estructura de los Bifenilos Policlorados	12
2.1.2) Características fisicoquímicas de los Bifenilos Policlorados	14
2.1.3) Producción de Bifenilos Policlorados	16
2.1.4) Clasificación de los Bifenilos Policlorados según su concentración	18
2.1.5) Usos de los Bifenilos Policlorados	19
2.1.6) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados	20
2.1.7) Normativas y regulaciones internacionales para el tratamiento y transporte de BPC's.	21
2.1.8) Normativas y regulaciones para el tratamiento y transporte de BPC en Venezuela	25
2.1.9) Técnicas utilizadas para el tratamiento y eliminación de los BPC	28
2.2) Hidrotratamiento	30
2.3) Catalizadores para Hidrotratamiento	32
III. Antecedentes	34
IV. Objetivos	37
4.1) Objetivos específicos	37
V. Metodología Experimental	38
5.1) Reactivos	38
5.2) Síntesis de los catalizadores	39
5.3) Caracterización de los catalizadores	40
5.4) Reacción de Hidrodeclorinación de los Bifenilos Policlorados	41



5.5) Operación y funcionamiento del equipo de hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados	41
VI. Resultados y discusión	43
6.1) Propiedades texturales	43
6.1.1) Sistema Ni-Mo	43
6.1.2) Sistema Co-Mo	45
6.2) Análisis de difracción de rayos X	47
6.2.1) Análisis de las fases de NiMoO	47
6.2.2) Análisis de difracción de rayos X de NiMo en sus fases nitradas	48
6.3) Carburos de NiMo en sus relaciones 0,25-0,33-0,5-0,75	49
6.4) Catalizadores de cobalto molibdeno su fase oxídica	50
6.5) Análisis de difracción de rayos X para los sólidos de CoMo en su fase nitrurada	51
6.6) Difracción de rayos X de carburo de CoMo	52
6.7) Actividad de los catalizadores sintetizados en HDCI	53
6.7.1) Catalizadores de NiMo	53
6.7.2) Catalizadores de CoMo	55
VII. Conclusiones	57
VIII. Recomendaciones	58
IX. Referencias bibliográficas	59
X. Anexos	65



INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los BPC.	14
Tabla 2. Propiedades de los congéneres BPC.	15
Tabla 3. Nombres comerciales de los BPC.	17
Tabla 4. Sistema de Clasificación de las concentraciones de BPC.	18
Tabla 5. Usos más frecuentes de los BPC.	19
Tabla 6. Marco Regulatorio Internacional Referente a los BPC.	22
Tabla 7. Ventajas y desventajas de tecnologías de eliminación y tratamiento de BPC.	28
Tabla 8. Tipos de Hidrotratamiento.	32
Tabla 9. Parámetros de Hidrotratamiento.	32
Tabla 10. Área específica, volumen de poro y diámetro de poro de sólidos que contienen NiMo	44
Tabla 11. Área específica, volumen de poro y diámetro de poro de precursores catalíticos de CoMo	45
Tabla 12. Reactividad de catalizadores frente a BPC's normalizando sus áreas específicas.	55
Tabla 13. Reactividad de catalizadores frente a BPC's normalizando sus áreas específicas.	55



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Configuración planar.	12
Figura 2. Configuración no planar.	12
Figura 3. Estructura molecular de los BPC y posibles orientaciones de los átomos de cloro.	13
Figura 4. Representación en el espacio de una molécula de bifenilo decaclorado.	13
Figura 5. Reacción de Cloración del Bifenilo.	16
Figura 6. Fotos del equipo.	41
Figura 7. Difractograma de precursores oxídicos de Ni-Mo variando la relación atómica $[Ni/(Ni+Mo)] = 0,25, 0,33, 0,50, 0,75$.	48
Figura 8. Difractogramas de catalizadores nitrados de Ni-Mo.	49
Figura 9. Difractogramas de catalizadores carburados de Ni-Mo.	50
Figura 10. Difractogramas de CoMoO.	52
Figura 11. Análisis de difracción de rayos X las relaciones 0.25, 0.33, 0.50, 0.75 de nitruros de Co-Mo.	53
Figura 12. Análisis de difracción de rayos X para los compuestos carburados de CoMo	54
Figura 13. Sitios ácidos (OH), sitio metálico (Mo) y sitio dual para MoO_xNy [44.]	55
Figura 14. Comparación con el catalizador comercial	57



I. INTRODUCCIÓN

El hombre se ha interesado en la tecnología buscando su comodidad sin percatarse de las consecuencias que produce al medio ambiente. A medida que se incrementan los avances tecnológicos, observamos un aumento progresivo en la contaminación del planeta, siendo consecuencia de ellos el muy polémico caso del calentamiento global, el cual ha aumentando exorbitantemente durante los últimos años por causa de los desechos industriales.

Muchos de los compuestos orgánicos utilizados por las industrias, entre ellos: reactantes, solventes o productos colaterales de las reacciones; no son reciclados, por lo que, violando la ley, desechan dichos compuestos al ambiente, siendo estos persistentes al mismo, impidiendo su biodegradación y aumentando de esta manera la contaminación ambiental. Dentro de los compuestos orgánicos persistentes (COP's) más peligrosos que suelen destacar por su elevada toxicidad, persistencia en el medio y carácter bioacumulativo se encuentran: bifenilos policlorados (BPC's), DDT, Dieldrin, hexaclorobenceno, Toxaphene, Mirex, Dioxinas, Furanos, Heptacholr, Chlodane y Aldrin. Particularmente, para el desarrollo de esta investigación se realizará un tratamiento a los BPC's para eliminar su carácter contaminante a fin de minimizar su efecto sobre el ambiente.

La producción a gran escala de bifenilos policlorados (BPC's) se inicio en 1929, pero fue hasta 1966 cuando en el Laboratorio de Arrhenius en la Universidad de Estocolmo (Suecia), el investigador Jesen observó su carácter tóxico y bioacumulativo. Los BPC's son compuestos orgánicos caracterizados por su resistencia al calor, baja presión de vapor, estabilidad química, poca inflamabilidad y alta constante dieléctrica, por lo que son ideales para una gran variedad de aplicaciones industriales como: lubricantes, pinturas, fluidos dieléctricos, selladores, plaguicidas, entre otros.



Debido a los efectos contaminantes de los BPC's, se han desarrollados diferentes técnicas para su degradación, entre las que se encuentran: incineración, vitrificación In Situ, biorremediación, fotodegradación, sistema de arco plasmático y la hidrodesclorinación catalítica. La mayoría de estos métodos son desventajosos por ser muy costosos o por aumentar la producción de dioxinas y dibenzofuranos, como en el caso de la incineración. Por esta razón, la hidrodesclorinación catalítica es una de las alternativas más atractivas por ser más sencilla y efectiva, puesto que genera HCl y bifenilo, los cuales pueden ser fácilmente separables, y luego, ser usado como reactantes.

Esta investigación se enfocará en el tratamiento de BPC's por HDCl usando catalizadores mixtos de Ni-Mo y Co-Mo carburados y nitrados.

En este manuscrito se muestra un marco teórico en el que se presenta la estructura, características fisicoquímicas, producción, clasificación, uso, toxicidad, regulaciones nacionales e internacionales y, técnicas para tratamiento y eliminación de los BPC's. Además, se incorporan los antecedentes, objetivos y metodología experimental del presente trabajo.



II. MARCO TEÓRICO

2.1) Bifenilos Policlorados

Los bifenilos policlorados (BPC's) son un grupo de hidrocarburos aromáticos clorados manufacturados de la forma $C_{12}H_{10-R}Cl_R$ que comprenden 209 congéneres que dependiendo de las condiciones de síntesis, el grado de cloración puede variar 21% y 68% en peso [2].

Los congéneres se definen como las familias de igual "n" incluyendo, por tanto, todos los posibles lugares de ubicación de los átomos de cloro dentro de las diez (10) posiciones posibles. Los BPC's con igual número de átomos de cloro, son isómeros. [3].

2.1.1) Estructura de los Bifenilos Policlorados

Los congéneres de BPC's que no poseen átomos de cloro en las posiciones orto (Figura 1) [2], adquieren posición planar (o coplanar), en el cual los dos anillos bencénicos están sobre el mismo plano. En presencia de estos átomos ocurre una repulsión de los electrones de valencia generando un ángulo de torsión entre los anillos, de manera que los BPC's con cloros en posición orto son no coplanares (Figura 2) [2],

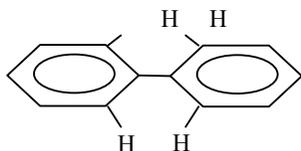


Figura 1. Configuración planar.

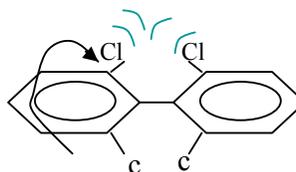


Figura 2. Configuración no planar.

A continuación se presenta la estructura química general del bifenilo acompañado de un esquema donde se muestran las posibles posiciones de los átomos de cloro en el anillo [2].

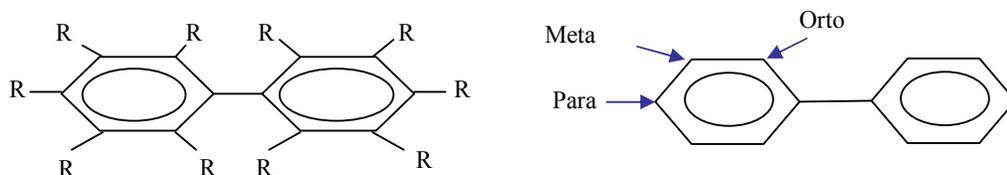


Figura 3. Estructura molecular de los BPC y posibles orientaciones de los átomos de cloro [2].

En la estructura "R" representa el átomo de cloro en el bifenilo, donde R puede variar desde uno hasta diez átomos produciendo la formación de un bifenilo monoclorado, $C_{12}H_9Cl$, hasta un bifenilo decaclorado, $C_{12}Cl_{10}$, para dar lugar a los distintos congéneres. Las propiedades de estos congéneres son variantes, algunas de estas son: lipofilicidad, fusión, inflamabilidad, conductividad eléctrica, presión de vapor, solubilidad en agua y su apariencia, la cual varía desde un líquido aceitoso incoloro, a un líquido viscoso oscuro y de resinas amarillas a negras [2].

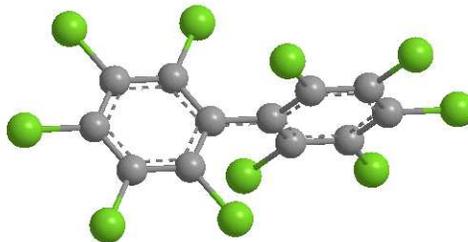


Figura 4. Representación en el espacio de una molécula de bifenilo decaclorado.



2.1.2) Características Físicoquímicas de los Bifenilos Policlorados

Las principales características de los BPC son su resistencia a la degradación térmica, química y biológica, así como también sus excelentes propiedades dieléctricas. Son hidrofóbicos, sin embargo, todos los BPC son solubles en aceites y solventes orgánicos. Los bifenilos policlorados presentan una estabilidad química en un rango de temperatura entre 170 – 300 °C. Sufren descomposición química y son transformados a dioxinas dibenzopoliclorados, en un rango de temperaturas entre 400 – 1000 °C, siendo estos compuestos resultantes altamente tóxicos [3].

En la Tabla 1, se presentan las propiedades fisicoquímicas generales más resaltantes de los BPC [3].

Tabla 1. Características fisicoquímicas de los BPC [3].

PARÁMETRO	CARACTERÍSTICA
Estado físico	Líquido (a temperatura ambiente)
Densidad	1.182-1.566 g/ml
Solubilidad en agua	Baja, entre $1.08 \cdot 10^{-5}$ y $9.69 \cdot 10^{-10}$ mol/L
Solubilidad en aceites y solventes orgánicos	Alta
Solubilidad en lípidos	Rápidamente absorbidos en tejidos grasos
Coefficiente de partición $\log K_{ow}$	4.46 – 8.18 (El convenio de Estocolmo, establece que una sustancia es bioacumulable si el $\log K_{ow}$ es superior a 5)
Punto de inflamación	Alto (170 – 380 °C) (no explosivos)



Presión de Vapor	Baja (semivolátiles); forman vapores más pesados que el aire pero no forman mezclas explosivas con el aire.
Constante de la Ley de Henry	$0.3 \cdot 10^{-4} - 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}$. Determinada para 20 congéneres
Constante dieléctrica	Alta (baja conductividad eléctrica)
Estabilidad térmica	<ol style="list-style-type: none">Alta resistencia al fuego con temperaturas de inflamabilidad elevada. Al calentarse pueden producir dibenzofuranos policlorados, con máxima producción en un rango de 550 – 700 °C.No cristalizan a bajas temperaturas pero se transforman en resinas sólidas.

Las propiedades físicas y químicas varían principalmente según los congéneres, es decir, la cantidad de átomos de cloro que sustituyen a los bifenilos como se muestra en la Tabla 2 [3].

Tabla 2. Propiedades de los congéneres BPC [3].

Congéneres	Peso Molecular (g/mol)	Presión de Vapor (Pa)	Solubilidad en Agua (g/m ³)	Log K _{ow}
<i>Monoclorobifenilo</i>	188.7	0.9 – 2.5	1.21 – 5.5	4.3 – 4.6
<i>Diclorobifenilo</i>	223.1	0.008 – 0.6	0.06 – 2.0	4.9 – 5.3
<i>Triclorobifenilo</i>	257.5	0.003 – 0.22	0.015 – 0.4	5.5 – 5.9
<i>Tetraclorobifenilo</i>	292.0	0.002	0.0043 – 0.010	5.6 – 6.5
<i>Pentaclorobifenilo</i>	326.4	0.0023 – 0.051	0.004 – 0.02	6.2 – 6.5
<i>Hexaclorobifenilo</i>	360.9	0.0007 – 0.012	0.0004 – 0.0007	6.7 – 7.3

<i>Heptaclorobifenilo</i>	395.3	0.00025	0.000045	6.7 – 7
<i>Octaclorobifenilo</i>	429.8	0.0006	0.0002 – 0.0003	7.1
<i>Nonaclorobifenilo</i>	464.2	-	0.00018 – 0.0012	7.2 – 8.16
<i>Decaclorobifenilo</i>	498.7	0.00003	0.000001	8.26

2.1.3) Producción de Bifenilos Policlorados

Los bifenilos policlorados son compuestos químicos orgánicos sintetizado, los cuales fueron producidos por primera vez en el siglo XIX a escala de laboratorio, pero a nivel industrial fueron fabricados entre 1930 y finales de 1970. La síntesis se realiza por la cloración progresiva del bifenilo en presencia de un catalizador adecuado (Figura 5). Los BPC fueron utilizados en la industria eléctrica hasta aproximadamente 1989.



Figura 5. Reacción de cloración del Bifenilo [2].

Los BPC se fabricaban en forma de mezclas de congéneres, por ejemplo, en la forma de cloración progresiva de lotes de bifenilo hasta que se alcanzaba determinado porcentaje ponderal preestablecido de cloro. Muy pocas veces se utilizaban los BPC's de máxima concentración que se fabricaban [4].

Comercialmente y según el país de producción, los bifenilos policlorados se conocen bajo diferentes nombres los cuales figuran a continuación en la Tabla 3 [5].



Tabla 3. Nombres comerciales de los BPC [3]

	Bakola			Plastivar
Aceclor	Bakola 131		Inerteen	Pydraul (EE.UU)
Adkarel	Biclor	Dk	Kanechlor (KC) (Japón)	Pyralene (Francia)
ALC	Chlorextol	Ducanol	Kanechlor	Pyranol (EE.UU)
Apirolio	Chlorinated Diphenyl	Duconol	Kanechlor 400	Pyrochlor
Aroclor (EE.UU)	Chlorinol (EE.UU)	Dykanol EE.UU	Kanechlor500	Pyroclor
Aroclor 1016	Chlorobiphenyl	Dyknol	Kenechlor	Saf-T-Kuhl
Aroclor 1221	Chlophen (Alemania)	EEC-18	Kennechlor	Santotherm (Japón)
Aroclor 1232	Chlophen-A30	Electrophenyl T-60	Leromoll	Santotherm FR
Aroclor 1242	Chlophen-A50	Elemex	Magvar	Santoterm
Aroclor 1254	Chlophen-A60	Eucarel	MCS 11489	Santovac
Aroclor 1260	Chlophen-A60	Fenchlor (Italia)	Montar	Santovac 1
Aroclor 1268	Chlophen Apirorio	Hexol	Nepolin	Santovac 2
Areclor	Cloresil	Hivar	Niren	Siclonyl
Abestol	Clorphen (Alemania)	Hydol	NoFamol (EE.UU)	Solvol (Rusia)
Chlophen- A50	Delor (Rep. Checa)	Hydol	Phenechlor (Francia)	Sovol
A60Chlophen Apirorio	Diaclor	Hyvol	Phenochlor	Sovtol
Ascarel (EE.UU)	Dialor	Inclor	Phenochlor DP6	Therminol (EE.UU)
	Disconon			Therminol FR

Según el número de átomos de cloro sustituyentes en la molécula del bifenilo se determina el nombre del compuesto. Todos los compuestos de Aroclor (marca comercial de la compañía productora en Estados Unidos, Monsanto Compañía), son caracterizados por su nomenclatura con cuatro dígitos; los primeros dígitos de la fórmula indican el tipo de molécula: un bifenilo, y corresponde al número 12, los últimos dos dígitos representan el porcentaje en peso de cloro del compuesto. Estas designaciones de Aroclor se refieren a la mezcla de BPCs. El compuesto Aroclor 1260, indica el 60% en peso de cloro en la mezcla, así como el Aroclor 1242 contiene 42% en peso de cloro [3].



Hasta 1989 la producción total mundial de BPC (excluida la ex Unión Soviética) fue de 1,5 millones de toneladas, lo que significa un promedio de unas 26.000 toneladas al año. 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 [3].

2.1.4) Clasificación de los Bifenilos Policlorados según su concentración

En algunos países como: Alemania, Australia, Canadá, Estados Unidos, Reino Unido, Suecia e incluso Venezuela, consideran que los aceites y otros residuos con 50 ppm o más de BPC, constituyen el nivel de referencia para la reglamentación de estos materiales. Además, los niveles de concentración de los BPC son útiles para determinar cuál sería el método de eliminación más adecuado. Aún cuando se les haya drenado el aceite dieléctrico, los capacitores y transformadores con BPC pueden contener concentraciones superiores a 500 ppm. La Tabla 4 muestra la clasificación según las concentraciones de BPC, tal como lo señala el Convenio de Estocolmo [6].

Tabla 4. Sistema de Clasificación de las concentraciones de BPC [6].

Concentración de BPC (ppm)	Clasificación
> 500	Reglamentada como sustancia pura de BPC
50 a 500	Reglamentada como contaminada por BPC
5 a 50	Posiblemente reglamentada como contaminada por BPC
< 5	Sin BPC



2.1.5) Usos de los Bifenilos Policlorados

La aplicación comercial de bifenilos policlorados desde el punto de vista ambiental puede agruparse en tres categorías dependiendo de su facilidad de escape hacia el medio ambiente. En la tabla 5 se presentan algunos usos de los BPC [3].

Tabla 5. Usos más frecuentes de los BPC [3].

Sistemas abiertos	Sistemas cerrados	Sistemas parcialmente cerrados
<i>Lubricantes:</i> <ul style="list-style-type: none">- Aceites de inmersión para microscopios.- Revestimiento de frenos.- Aceite para corte.- Aceite lubricantes	<i>Transformadores:</i> Servicio de electricidad	<i>Líquidos de termo transferencia:</i> <ul style="list-style-type: none">- Productos químicos inorgánicos u orgánicos, plásticos y sintéticos e industria de refinado de crudos
<i>Adhesivos:</i> <ul style="list-style-type: none">- Adhesivos especiales- Adhesivos para revestimiento de pared repelentes del agua	<i>Capacitores:</i> Servicio de electricidad	<i>Líquidos hidráulicos:</i> Equipos mineros, industrias productoras de aluminio, cobre, acero y aluminio
<i>Ceras para colada:</i> Ceras de moldeo para fusión a cera perdida	<i>Reactores de encendido:</i> Lámparas fluorescentes	<i>Interruptores:</i> Servicio de electricidad
<i>Revestimiento de superficies:</i> <ul style="list-style-type: none">- Pinturas para el fondo de navíos.- Tratamiento de superficies para textiles.- Papel de calco sin carbón.- Retardadores de llama		<i>Bombas de vacío:</i> Fabricación de piezas electrónicas, aplicaciones en laboratorio e instrumentos



Sistemas abiertos	Sistemas cerrados	Sistemas parcialmente cerrados
<i>Tintas:</i> - Tintes - Tintas de imprenta		<i>Reguladores de voltaje:</i> Servicio de electricidad
		<i>Disyuntores rellenos con líquido:</i> Servicios de electricidad

Actualmente los países desarrollados han cesado la fabricación de los BPC pero siguen siendo fabricados en varios países en vía de industrialización en Asia y América del Sur; su aplicación tendría que ser estrictamente restringida a aparatos de circuito cerrado, impidiendo su esparcimiento en el medio ambiente.

2.1.6) Toxicidad de los Bifenilos Policlorados

Los BPC, son compuestos orgánicos persistentes (COP's) y se acumulan en nuestros alimentos, así como también en zonas del medio ambiente. La exposición de estas sustancias a los seres vivos se debe mayoritariamente a la ingesta de alimentos contaminados, pero también a la inhalación y absorción cutánea. Los BPC se acumulan en el tejido adiposo de los seres humanos y de los animales, causando efectos tóxicos, particularmente en el caso de exposiciones repetidas. La patología se manifiesta principalmente en la piel y el hígado, aunque también su blanco puede ser el tracto gastrointestinal, el sistema inmunológico y el sistema nervioso [2].

La toxicidad producida por los BPC está asociada a las formas en la que esta sustancia ingresa al organismo humano. La exposición aguda producirá efectos a corto plazo, mientras las exposiciones crónicas ocasionarán efectos tóxicos por



diferentes mecanismos a largo plazo. En el ámbito laboral, de acuerdo a estudios, tras una hora de exposición aguda se ha reportado la aparición de erupciones cutáneas. A altas concentraciones, se han reportado otros efectos como irritación, escozor, irritación conjuntival, pigmentación de dedos y uñas, y cloroacné, siendo esta última un tipo de cáncer de piel. Cabe destacar que el cloroacné es uno de los efectos predominantes en la exposición laboral [3].

La información sobre los efectos de los BPC en la salud se recopiló principalmente de un accidente ocurrido en Yusho (Japón) denominando a la enfermedad obtenida Yusho [1]. Los efectos más notorios fueron hipersecreción ocular, pigmentación y erupciones de la piel y perturbaciones del aparato respiratorio. También, el incremento de las transaminasas séricas y la fosfatasa alcalina, en una muestra de incremento del retículo endoplásmico liso. Los niños nacidos de madres con síntomas de Yusho, fueron de tamaño inferior al normal e inicialmente presentaron pigmentación cutánea. También se presentaron alteraciones neurocomportamentales en niños de madres expuestas a BPC's coplanares y a los compuestos no similares a las dioxinas. Sin embargo, los congéneres con sustitutos orto son más activos que los coplanares en la modificación de los procesos cognitivos.

De este episodio se estimó que la dosis más pequeña necesaria para producir un efecto es de aproximadamente 0,5 gr en unos ciento veinte días, aunque, se observaron efectos con dosis menores de 0,1mg/Kg/día [1].

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

La creciente conciencia en torno a los problemas ambientales ha traído como consecuencia la aprobación de nuevos instrumentos jurídicos. En tal sentido, se han establecido disposiciones legales dirigidas a los gobiernos con el fin de



ayudarlos en el proceso de la elaboración de una legislación apropiada y de políticas acordes con las prioridades de las naciones en una gestión ambientalmente racional de las sustancias químicas. Estas disposiciones legales 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 [3].

Tabla 6. Marco Regulatorio Internacional Referente a los BPC [3].

Convenios	Objetivos	Repercusión
<i>Convenio de Basilea</i>	Controlar los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, adoptado el 22 de marzo de 1989 y ratificado por el gobierno venezolano el 16 de febrero de 1998, convirtiéndose en ley de la república en ese momento.	Este Convenio, se encuentra en la ley 55 de la República Bolivariana de Venezuela.
<i>Convenio de Róterdam</i>	Procedimiento de Consentimiento Fundamentado Previo, aplicable a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional, este convenio fue aprobado el 10 de septiembre de 1998 y ratificado el 09 de marzo de 2004.	Este Convenio, se encuentra en la ley 55 de la República Bolivariana de Venezuela.
<i>Convenio de Estocolmo</i>	Compuestos Orgánicos Persistentes, aprobado el 28 de mayo de 2001. Su objetivo principal es la protección de la salud humana y el medio ambiente frente a los COP's.	Este Convenio prohibirá la producción de BPC's, pero concederá a los países un plazo hasta el 2025 para que tomen medidas destinadas a eliminar gradualmente la utilización de estos equipos. Los BPC's recuperados deberán tratarse y eliminarse a más tardar para el 2028.



<p><i>Agenda 21</i></p>	<p>Creada en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, el 22 de diciembre de 1989, aborda los problemas acuciantes de hoy. Además, trata de preparar al mundo para los desafíos del próximo siglo.</p>	<p>No es un documento estático, sino un plan de acción. Pretende ser un instrumento práctico para conducir el aprovechamiento de la Tierra de manera sostenible. Hay líneas generales aplicables a los BPC's.</p>
<p><i>Foro intergubernamental sobre seguridad química</i></p>	<p>Fue creado por la Conferencia Internacional sobre Seguridad Química celebrada en Estocolmo (abril de 1994). Se estableció en respuesta a la petición de los gobiernos formulada en la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Ambiente.</p>	<p>Las partes se comprometen a manejar adecuadamente las sustancias químicas peligrosas.</p>
<p><i>Convenio sobre la prevención y el control de riesgos profesionales causados por las sustancias y agentes cancerígenos</i></p>	<p>Este convenio fue aprobado en la ciudad de Ginebra, el 8 de junio de 1977 y suscrito por Venezuela el 05 de mayo 1987. Tiene como objetivo proteger a los trabajadores contra los riesgos resultantes de la exposición en el trabajo a sustancias o agentes carcinógenos.</p>	<p>Las partes se comprometen a respetar los convenios sobre derechos humanos y a gestionar adecuadamente las sustancias peligrosas.</p>
<p><i>Directrices de Londres</i></p>	<p>El Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), adoptó la versión enmendada de las mismas, la adición principal de las enmiendas es la aplicación del principio de información y consentimiento previo a los productos químicos prohibidos y severamente restringidos incluidos los plaguicidas. Sus directrices tienen un carácter genérico, y con ellas se aspira facilitar la gestión nacional de productos químicos por medio del intercambio de información.</p>	<p>Las partes se comprometen a mantener la información completa y pública acerca del manejo de los productos químicos prohibidos por su toxicidad.</p>



<p><i>Cumbre de Johannesburgo</i></p>	<p>La reunión de Johannesburgo tiene como uno de sus principales objetivos evaluar los resultados alcanzados por las naciones del mundo al transcurrir 10 años de la cumbre realizada en Río de Janeiro y además, busca concretar una política internacional que de prioridad al desarrollo económico, social y político respetando el medio ambiente global.</p>	<p>Pretende ser un instrumento práctico para conducir el aprovechamiento de la Tierra de manera sostenible. Este convenio persigue que las industrias contaminantes cambien su forma de producción y no continúen con el uso y liberación al ambiente de sustancias peligrosas. Refuerza la idea del uso de procesos no contaminantes.</p>
---------------------------------------	---	--

Diferentes instituciones, han establecido límites o normativas en cuanto a la concentración de BPC's en ambientes laborales, entres los cuales tenemos:

- ✓ **National Institute of Occupational, Safety and Health (NIOSH), en Estados Unidos.** Recomienda disminuir la concentración tanto como técnicamente sea posible en ambientes de trabajo. Además sugiere, un límite máximo de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para la concentración de BPC's en aire al medir el promedio de 10 horas, basado en la capacidad analítica para su medición y el potencial cancerígeno de la sustancia [3].
- ✓ **Occupational, Safety and Health Association (OSHA) en Estados Unidos.** Ha implementado los siguientes límites máximos para BPC's en aire de ambientes laborales: $1.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para BPC's con 42% de cloro y $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para BPC's con 54% de cloro. Ambos límites corresponden al promedio de concentraciones ponderado sobre el tiempo de trabajo normal [3].
- ✓ **Food and Drug Administration (FDA) en Estados Unidos.** Establece limites para los residuos de BPC's en varios alimentos son: 0.2 partes de BPC's por millón (ppm) en alimentos para niños, 0.3 ppm en huevos, 1.5 ppm en leche y en otros productos lácteos (en base a grasa), 2 ppm en



pescados y mariscos (porciones comestibles) y, 3 ppm en aves y en carne (en base a grasa) [3].

- ✓ **Organización Mundial de la Salud (OMS).** Determinó que la ingesta diaria de BPC, en la mayoría de los países industrializados, alcanza a 1 mg por persona, nivel en el que no se ha observado efectos adversos en las personas [2].
- ✓ **Environmental Protection Agency (USEPA) en Estados Unidos.** Considera a los BPC's como probable causa de cáncer en humanos y regula su concentración en agua potable (0,0005 ppm), alimentos (0,2–3 ppm) y empaques plásticos para alimentos (10 ppm) [3].
- ✓ **Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR) en Estados Unidos.** Recomienda un límite máximo para la ingesta diaria de BPC's de 0,03 mg/Kg. para 54% de cloro (Aroclor 1254) y de 0,02 mg/Kg. para 42% de cloro (Aroclor 1242) [3].
- ✓ **Agencia de Protección Ambiental (EPA).** Requiere que las compañías que transportan, almacenan o disponen de BPC's, se adhieran a los reglamentos del programa federal para el manejo de desechos peligrosos. La EPA también limita la cantidad de BPC's desechados en plantas de tratamiento de aguas residuales de propiedad pública [3].

2.1.8) Normativas y regulaciones para el tratamiento y transporte de BPC's en Venezuela

El Estado Venezolano, consciente de los problemas ambientales que genera el aprovechamiento irracional de los recursos naturales renovables, reconoció la necesidad de un organismo rector en la materia y un marco jurídico específico



para el control ambiental y de la salud pública, por lo que promulgó leyes y reglamentos orientados a este fin. Los instrumentos legales en Venezuela comprenden a la constitución, leyes, reglamentos, normas, resoluciones, entre otros. Existen algunos instrumentos que son específicos para regular las sustancias químicas, los cuales pueden tener aplicación nacional, regional o local.

En Venezuela, desde hace más de 40 años, empresas de administración público o de producción privada, importaron numerosos equipos que contenían BPC's en sus diversas presentaciones comerciales. Estos equipos fueron traídos desde Estados Unidos, Alemania, Francia, Italia y Japón [4].

En el país, existen diferentes fuentes generadoras de BPC, las cuales se pueden clasificar en dos grupos: públicas y privadas. Entre las fuentes públicas destacan: PDVSA, CADAFE, EDELCA, CVG, Institutos Autónomos de Aeropuertos y Puertos, entre otras [3].

La existencia de BPC reportados preliminarmente a la Unidad de Coordinación para la Elaboración del Plan Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo (UCEPNI), suman un total de 8.724,91 toneladas, que incluyen equipos eléctricos en uso, desincorporados (en su mayoría transformadores, seguidos por condensadores y reguladores de distribución, y en menor escala, disyuntores y balastos de electricidad), desechos y aceites contaminados con BPC (carcasas de equipos, guantes, trapos, bragas, materiales cerámicos, entre otros). Esta información corresponde al 27 % del universo encuestado. Esto indica que existe un importante porcentaje (73 %) de empresas e instituciones cuya información acerca de las posibles existencias de BPC, aun no ha sido evaluada o reportada [5].

Venezuela, como la mayoría de la comunidad internacional, ha adoptado medidas globales que permitan reducir y eliminar la liberación de estas



sustancias químicas. Entre tales medidas se encuentran instrumentos jurídicamente vinculantes, tales como el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes persistentes, el Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, y el Convenio de Róterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentales previo a ciertos plaguicidas y productos químicos peligrosos objeto de comercio internacional.

En el marco del Convenio de Estocolmo, el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, conjuntamente con la constitución de la República Bolivariana de Venezuela según el artículo 129 establece que [3]:

“Todas las actividades susceptibles de generar daños a los ecosistemas deben ser previamente acompañadas de un Estudio de Impacto Ambiental y socio cultural. El estado impedirá la entrada al país de desechos tóxicos y peligrosos, así como la fabricación y uso de armas nucleares, químicas y biológicas. Una ley especial regulará el uso, manejo, transporte y almacenamiento de las sustancias tóxicas y peligrosas.”

Además de toda la normativa legal vigente en materia de control y supervisión del manejo de estas sustancias peligrosas, también se han tomado en consideración en Venezuela, las normas nacionales e internacionales exigidas para el “manejo de desechos peligrosos” (Decreto N° 2.289 del 18DIC97 y Decreto N° 2.635 del 22JUL98), incluyendo las normas previstas en el Convenio de Basilea sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación, así como la ley aprobatoria correspondiente a dicho convenio (Gaceta Oficial N° 36.396 del 16FEB98) del manejo de sustancias, materiales y desechos peligrosos [4].



2.1.9) Técnicas utilizadas para el tratamiento y eliminación de los BPC's

La destrucción de los BPC's y de los materiales o equipos que los contienen, exige que se rompan los enlaces de la molécula de bifenilos mediante una aportación de energía térmica o química. También se han estudiado procesos de biotratamiento o mediante radiaciones, pero hasta ahora estos estudios no han tenido consecuencias comerciales. Son pocos los países que cuentan con tecnología para tratar desechos de BPC's.

A continuación presentamos técnicas de tratamientos y eliminación de los BPC's:

Tabla 7. Ventajas y desventajas de tecnologías de eliminación y tratamiento de BPC [2].

TECNOLOGÍA	PRINCIPIO	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Incineración	Permite la eliminación de BPC's al ser sometidos a altas temperaturas (superiores a 1159°C).	<ul style="list-style-type: none">•Destrucción total del sistema (99,99%).•Experiencia comprobada en muchas naciones.	<ul style="list-style-type: none">•Emisiones de aire peligroso (dioxinas y furanos).•Movimiento transfronterizo por vía marítima.•No disponible en Venezuela.
Sistema Arco Plasmático	Crea un campo de plasma térmico dirigiendo la corriente eléctrica a través de la corriente de gas a baja presión.	<ul style="list-style-type: none">•Es portátil y fácilmente movable.•Sistema de tratamiento con una baja emisión de gas.	<ul style="list-style-type: none">•Limitada experiencia operativa.•Solo utilizada para líquidos.•Costoso en comparación con la incineración.•No disponible en Venezuela.



Vitrificación In Situ	Utiliza la electricidad para calentar o fundir, mediante electrodos. Su temperatura máxima es de 2000°C.	<ul style="list-style-type: none"> •Puede tratarse más de 150 toneladas de material contaminado por día. •El porcentaje de destrucción es el 99,99%. •El producto vitrificado no posee contaminantes orgánicos. 	<ul style="list-style-type: none"> •Requiere tratar los compuestos orgánicos volátiles. •Es costoso. •Requiere una estación de control del proceso, además de un generador de poder de diesel. •No disponible en Venezuela.
Autoclave	Consiste en la descontaminación con solvente. Luego, el material resultante es tratado como desecho no peligroso.	<ul style="list-style-type: none"> •Excelente porcentaje de descontaminación. •Recuperación de metales (Cu, Fe y Al). •Bajas emisiones. •Buena opción cuando existen grandes cantidades de transformadores y capacitores. 	<ul style="list-style-type: none"> •Se utiliza gran cantidad de solvente. •Se requiere otra tecnología para el tratamiento de las demás partes del equipo. •Requiere tratamiento posterior de la mezcla solvente/aceite. •No disponible en Venezuela.
Desorción	Se basa en calentar una cámara donde el agua, los contaminantes orgánicos y ciertos metales son vaporizados a través de un sistema de vacío.	<ul style="list-style-type: none"> •Calentamiento indirecto. •Muy efectivo para suelos. 	<ul style="list-style-type: none"> •Se requiere de otro proceso para tratar los compuestos orgánicos separados. •Se puede formar dioxinas y furanos. •No disponible en Venezuela.
Declaración	Se basa en uso de sodio metálico para declarar las moléculas de BPC's y dar un aceite que puede ser	<ul style="list-style-type: none"> •Los BPC se destruyen en un solo paso. •Proceso simple con pocas emisiones. •Tecnología comprobada. 	<ul style="list-style-type: none"> •Pueden formarse dioxinas y furanos. •Se debe utilizar extracción con solvente con los



	reutilizado.	<ul style="list-style-type: none">•El aceite libre de cloro es reutilizable.•Utiliza bajas temperaturas.	transformadores o capacitores u otro pre-tratamiento. <ul style="list-style-type: none">•Se produce gas hidrógeno.
Bioremediación	Se basa en la digestión de sustancias orgánicas por microorganismos como levadura, bacterias y hongos.	<ul style="list-style-type: none">•Muy benéfica para el ambiente.•Los contaminantes generalmente son destruidos.•Se requiere un mínimo o ningún tratamiento posterior.	<ul style="list-style-type: none">•Es un tratamiento costoso.•Funciona para suelos con niveles bajos de contaminación.•La velocidad de destrucción es lenta.•No probado en Venezuela.
Hidrodeclorinación	Este tratamiento se realiza por declorinación e hidrogenación catalítica mediante catalizadores en fase heterogénea.	<ul style="list-style-type: none">•No genera residuos.•Promueve el reciclaje del material.•No genera dioxinas y/o furanos.•Emplea procesos ampliamente estudiados e instalados en Venezuela.•Brinda una alternativa de autogestión de estos desechos en el país.•Reducción de costos.	<ul style="list-style-type: none">•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 probada.

2.2) Hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento abarcan una gran variedad de reacciones catalíticas empleadas comúnmente a temperaturas y presiones relativamente moderadas, en las cuales se saturan hidrocarburos insaturados y se remueven



azufre, nitrógeno, oxígeno, halógenos y trazas de metales, haciendo reaccionar la alimentación con gas rico en hidrógeno [10].

Una reacción que es parte de los procesos de hidrotratamiento, que se utiliza en el tratamiento de BPC's con gas hidrógeno a alta temperatura y en presencia de un catalizador en fase heterogénea, es la Hidrodesclorinación catalítica (HDCI) que constituye una alternativa práctica y conveniente en la que estará centrado el presente trabajo de investigación.

La estructura química de los BPC's los hacen muy susceptibles a la desclorinación vía hidrogenación catalítica, debido a que todos los átomos de cloro son exocíclicos. Las reacciones de HDCI van a depender de muchas variables entre las cuales se pueden nombrar: el tipo de metal en el catalizador, tipo de soporte y las condiciones en que se lleva a cabo la reacción (temperatura y presión).

En el proceso de HDCI los hidrocarburos clorados se descomponen para generar HCl, e hidrocarburos, que son fácilmente separables [10].

La HDCI catalítica es efectiva a una temperatura de operación menor que la incineración, por lo que ahorra consumo de energía que conlleva a un costo de operación más bajo. Una de las ventajas más importantes de este proceso es que se lleva a cabo en una atmósfera reductora y la ausencia de oxígeno, evita el riesgo de formación de sustancias tóxicas como las dioxinas dibenzo policloradas (PCDD's) y los dibenzofuranos policlorados (PCDF's) [11].

La siguiente tabla muestra las reacciones más importantes de hidrotratamiento.



Tabla 8. Tipos de Hidrotratamiento [25].

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
Hidrodeclorinación	Remoción de Cl
Hidrogenación	Saturar aromáticos

A continuación se presenta una tabla donde se encuentran las condiciones ideales para que ocurra el proceso de hidrotratamiento.

Tabla 9. Parámetros de Hidrotratamiento [26].

Parámetro de Hidrotratamiento	Rango
Temperatura (K)	543 - 613
Presión (Pa)	689 - 20670
Hidrógeno, por unidad alimentada	
Reciclado (m ³ /barril)	2000
Consumido (m ³ /barril)	200 – 800
Velocidad Espacial (LHSV)	1.5 – 8.0

2.3) 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, que tiene



como finalidad la eliminación de heteroátomos de una manera más eficiente y con un consumo de menor energía.

La aplicación industrial de los catalizadores de hidrotratamiento requiere de la evaluación y optimización de tres factores: actividad, selectividad y estabilidad:

- ✓ La actividad es la consecuencia directa del efecto acelerador de la reacción, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo por gramo de catalizador.
- ✓ La selectividad de un catalizador es de gran importancia dado que está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o nuevos productos. Un catalizador es más selectivo a medida que se obtenga en la reacción mayor cantidad del producto deseado.
- ✓ La estabilidad de un catalizador 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 [9].

En general los catalizadores de hidrotratamiento se componen principalmente de un soporte (como alúmina, sílice, entre otros) y un sistema activo que a su vez está constituido por el promotor (generalmente cobalto o níquel) y la sustancia catalítica (como por ejemplo tungsteno y molibdeno). Por lo tanto, para el catalizador Ni-Mo/Al₂O₃ se considera al Mo como principal componente activo del catalizador, mientras que el Ni sólo promueve su actividad.



III. ANTECEDENTES

El trabajo pionero en la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados fue realizado por Murena y colaboradores [10], quienes trabajaron con un aceite dieléctrico comercial, el cual estaba compuesto principalmente de bifenilos policlorados de penta a nonaclorobifenilo. Los autores utilizaron un catalizador sulfurado de Ni-Mo soportado sobre alúmina. Sus experiencias fueron realizadas en un reactor por carga a una presión de hidrogeno de 50 bar. Obteniendo como resultado una hidrodesclorinación casi completa a una temperatura de 350°C, en un tiempo de 200 min. Estos mismos investigadores [12], realizaron estudios en la hidrodesclorinación del decaclorobifenilo utilizando un catalizador soportado en γ - Al_2O_3 y presulfurado de NiMo, a una presión de hidrógeno de 20 bar y temperaturas de 250°C y 300°C. El análisis cinético del proceso de hidrodesclorinación (cloro orgánico \rightarrow cloro inorgánico) y el mecanismo de reacción fue propuesto (decaclorobifenilo \rightarrow nonaclorobifenilo \rightarrow productos). Así mismo se evaluaron las constantes cinéticas para cada uno de los pasos consecutivos de desclorinación.

En otro trabajo en la misma línea de investigación [11] Murena y Schioppa, estudiaron la hidrodesclorinación del 2,4,4',6-tetraclorobifenilo y del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo en presencia de un catalizador sulfurado de Ni-Mo soportado en alúmina. Los resultados mostraron que la velocidad de hidrodesclorinación es más lenta cuando los átomos de carbono adyacentes al carbono ligado al cloro a ser sustituido están enlazados a otros átomos de cloro, debido al efecto inductivo que ejercen los átomos de cloro. También, se determinó que la orto-sustitución es más lenta que en las posiciones meta y para, debido a efectos tanto estéricos como electrónicos.

A finales de los años noventa, Forni y colaboradores [19] estudiaron la hidrodesclorinación de BPCs empleando un catalizador de Pd/carbón activado con un contenido de paladio del 5%. Los estudios se realizaron en un reactor de lecho fijo operado a presión atmosférica y a temperaturas entre 453K y 503K (condiciones moderadas) obteniéndose altos niveles de HCl, convirtiendo el BPC en HCl e



hidrocarburos, principalmente en bifenilo. Los autores reportan desactivación por efecto del HCl generado durante la reacción.

En un trabajo exhaustivo, Frimmel y Zdrzil [13], compararon las actividades y selectividades de los sulfuros de metales de transición soportados en carbón: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir y Pt, en las reacciones de hidrodesclorinación de diclorobenceno y en la hidrodesulfurización del metiltiofeno a una temperatura de 300°C y a 1MPa. Consideraron como catalizador de referencia al Ni-Mo sulfurado soportado en alúmina. Observaron que el catalizador de Pt exhibe la mayor conversión hacia la hidrodesulfuración. La HDCI fue más rápida que la HDS sobre el Ni-Mo, pero el comportamiento sobre el resto de los catalizadores fue muy variable. Las muestras de Ni fueron muy selectivas hacia la HDCI, pero los catalizadores de Ir y Pt fueron más selectivos a la reacción de HDS. Es de notar que las actividades de HDS y HDCI fueron similares para los sulfuros de Mo.

La aplicación como catalizadores de sólidos intersticiales (carburos/nitruros) en reacciones de hidrodesclorinación, fue realizado por Consuegra y colaboradores [23] estudiaron la hidrodesclorinación catalítica (HDCI) del mono- y diclorobenceno, a temperaturas entre 423K y 593K, sobre el catalizador másico y soportado de Mo₂C (soporte: SiO₂). La actividades fueron comparadas con respecto al Ni/SiO₂. El catalizador pre- y post-HDCI se caracterizó. No mostrando cambios en la estructura de los carburos de molibdeno después de reacción.

En el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Universidad Central de Venezuela, se ha venido trabajando en la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados (Aroclor 1246 y Aroclor 1260), siendo el primer trabajo en el área el De la Rosa [24], quien realizó la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados con catalizadores comerciales de Ni-Mo y Co-Mo (haldor-Topsoe). En su estudio se realizaron variaciones en la presión, temperatura y concentración de bifenilos. Obteniendo, a una temperatura de 370°C y una presión de 45 atmósferas. Determinó que el catalizador de Ni-Mo/alúmina (100%) es más activo que el catalizador de Co-Mo (70%) en la reacción de HDCI.



Minichini y colaboradores [25] trabajo con hidrodeclorinación de bifenilos policlorados utilizando un catalizador de Mo carburado y nitrado realizando una comparación con un catalizador comercial de Ni-Mo soportado en alúmina. Variaron los parámetros como temperatura, flujo de hidrogeno y cantidad de catalizador en la muestra al realizar las reacciones, obteniendo como resultado que la mayor conversión fue a una temperatura de 350°C, con 0,35 g del catalizador y a 100% de flujo de hidrogeno siendo el carburo mas activo que el nitruro.

Verenzuela y colaboradores [26] realizaron sus estudios en la reactividad de tres catalizadores distintos en el proceso de hidrodeclorinación. Para esto, trabajaron con NiMo (comercial), Mo(12%)/ γ -Al₂O₃ y Ni(4%)/ γ -Al₂O₃, variando los parámetros de temperatura, flujo de H₂ y cantidad de agente sulfurante para observar como se comporta los catalizadores en la reacción. Se obtuvo que la actividad de los catalizadores viene dado de la siguiente forma Ni-Mo (comercial) > el Mo(12%)/ γ -Al₂O₃ > Ni(4%)/ γ -Al₂O₃.

Pérez y colaboradores [27] realizaron la hidrodeclorinación de BPCs en un sistema de flujo continuo a 350 °C, 1 bar de presión y 0,2 g del catalizador durante 96 horas, previamente presulfurando el sólido catalítico, haciéndole pasar una corriente de dimetildisulfuro (DMDS) durante 2 horas utilizando catalizadores monometálicos de cobalto al 4%, molibdeno al 12 %, y el catalizador bimetálico comercial de Cobalto-Molibdeno, todos soportados en gamma – alúmina. Observaron conversiones muy altas a estas condiciones de reacción.



IV. OBJETIVOS

Síntesis, caracterización y estudio de la reactividad de catalizadores másicos de Co-Mo y Ni-Mo es sus fases: carburada y nitrada, empleados en la reacción de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados (Aroclor 1260).

4.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar las fases carburadas de Co-Mo y Ni-Mo.
2. Sintetizar las fases nitradas de Co-Mo y Ni-Mo.
3. Caracterizar los sólidos por: área específica (BET), difracción de rayos X (DRX)
4. Estudiar las actividades de los sólidos catalíticos en la reacción de HDCI de BPC's.
5. Comparar los resultados de reactividad en HDCI con un catalizador comercial (Aero HDS-3A).



V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1) Reactivos

- ✓ Hidrógeno, BOC gases, 99.999%.
- ✓ BPC: Aroclor 1260 suministrado por PDVSA-Intevep, proveniente de un transformador de San Tomé, Edo. Anzoátegui.
- ✓ n-heptano, Sigma-Aldrich.
- ✓ DMDS, Riedel de Häen, pureza 99%.
- ✓ CH₄, BOC gases 99,99%.
- ✓ O₂(1%) / Ar, BOC gases 99.99%.
- ✓ NH₃, BOC gases 99,99%.
- ✓ Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O Riedel de Häen, 99%.
- ✓ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O MERCK 99%.
- ✓ Catalizador comercial de NiMo/alúmina (HDS-3A), American Cyanamid company. Contenidos: 3.1% NiO + 15% MoO₃ (0.02% Na₂O) sobre alúmina, en partículas 1/16 pulgadas. Volumen de poro: 0.6cm³/g y área específica: 200m²/g.



5.2) Síntesis de los catalizadores

a) Síntesis del nitruro y carburo de molibdeno promovido con níquel

Inicialmente, se prepararon los precursores oxídicos de Ni-Mo, con relaciones Ni/(Ni+Mo), de 0.25, 0.33, 0.5, y 0.75 a partir de las mezclas de soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en medio básico (pH ~ 9) por dos (2) horas.

Por ejemplo, para el caso de la relación atómica Ni/(Ni+Mo)=0.25, se pesaron 3.6789g de la sal $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y se disolvieron en 25 mL de agua destilada. Por separado, se disolvieron en la misma cantidad de agua 2.0196 gr de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ambas soluciones se verterán en un vaso de precipitados con agitación magnética a una temperatura de 90°C por ~2 horas. Seguidamente, los precursores sólidos se secaron por unas 24 horas a 100 °C y calcinados en una mufla a una temperatura de 500°C por espacio de 7h en flujo de aire (60 mL.min⁻¹).

Los precursores oxídicos fueron nitrurados empleando un procedimiento de reducción a temperatura programada, calentando a una velocidad de 5°C/min desde los 25 hasta los 900°C en un flujo de 100mL/min de NH_3 . Una vez alcanzada la temperatura de 900°C, se mantuvo a ésta temperatura por el tiempo de 1h, posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente y se realizó un paso de pasivación empleando 1% de O_2 / Ar. La pasivación tiene como objeto crear una película superficial de óxido que proteja al sólido nitrurado del efecto del ambiente.

En la síntesis de los carburos bimetálicos, se sometieron los precursores oxídicos a un procedimiento convencional de reducción a temperatura programada (TPR), desde temperatura ambiente hasta los 750°C, empleando un flujo de 100mL/min de CH_4 (20% V/V) / H_2 , calentando a una velocidad de 5°C/min y mantenida a 750°C por ~1h, posteriormente la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y pasivada en una corriente de O_2 (1%) / Ar.



b) Síntesis de nitruros y carburos de molibdeno promovido con cobalto

Los precursores oxídicos de Co-Mo, se prepararon con relaciones atómicas Co/(Co+Mo) de 0.25, 0.33, 0.5, y 0.75, a partir de las mezclas de soluciones acuosas de las sales de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Empleándose el mismo esquema sintético explicado anteriormente. Tras la precipitación de los precursores bimetalicos, éstos se secaron en una estufa por unas 24 h a 100°C y se calcinaron a 500°C ($\pm 5^\circ\text{C}$) por 7h en un flujo de aire. Los precursores oxídicos se nitruraron, empleando una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, desde 25 hasta 750°C con $100\text{mL}/\text{min}$ de NH_3 y mantenidos a 750°C por 1h, posteriormente se enfrió a 25°C y pasivaron como en el caso anterior.

En la síntesis de los carburos, se sometieron los óxidos precursores a TPR, de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ de 25 a 750°C a $100\text{mL}/\text{min}$ de $\text{CH}_4(20\%) / \text{H}_2$ y mantenida a 750°C por 1h, posteriormente la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y luego pasivada (1% O_2 en Argón).

5.3) Caracterización de los catalizadores

✓ **Área específica (BET):**

Las medidas de área específica superficial de los catalizadores se determinaron mediante adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido -198°C , en un equipo ASAP 2010C (IVIC).

✓ **Difracción de rayos X (DRX):** El análisis de DRX permitirá identificar las distintas fases cristalinas de los sólidos oxídicos, nitrurados y carburados. Este análisis se realizó en un difractómetro Bruker D-8 Advance empleando una radiación $\text{K}\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.5456 \text{ \AA}$). Se tomaron los difractogramas dentro del rango de $2\theta = 10$ a 90° .



5.4) Reacción de Hidrodesclorinación de los Bifenilos Policlorados

El equipo empleado en el estudio de reactividad hacia la hidrodesclorinación de Aroclor 1260, esta constituido por un reactor trifásico en flujo continuo operado a presión atmosférica (ver Figura 6). Para efectos operativos el reactor puede ser considerado un reactor de tanque agitado en flujo continuo (CSTR).

La presulfuración se realizó *in situ* con CS_2 en el mismo reactor a ser empleado en las reacciones de HDCI. Para ello se empleó un saturador (CS_2 en n-heptano), el cual enriquecía la corriente de hidrógeno (equivalente a 1% H_2S). La etapa de sulfuración permite la eliminación de la capa de óxido incorporada durante la pasivación de los carburos/nitruros. Este paso no afecta a las fases nitruro o carburo [15].



Figura 6. Foto del equipo

5.5) Operación y funcionamiento del equipo de hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados

El equipo contiene una entrada de gas de H_2 , dicha corriente pasan por un filtro, un rotámetro y una válvula para regular el flujo. Posterior a ello la corriente se dividirá en dos etapas:



✓ **Primera etapa (sulfuración):**

La corriente de hidrógeno es dirigida hacia el saturador que contiene CS₂ en heptano y luego, es arrastrado hacia el reactor en donde se pondrá en contacto con el catalizador, antes de que esta corriente entre al reactor se medirá con un burbujómetro para obtener el flujo de la misma.

El gas de la salida del reactor ingresa a una trampa, ubicada dentro de una campana, que contiene una solución saturada de KOH que neutraliza el gas de salida (H₂S). El proceso de sulfuración del catalizador se realizó por un período de 2 horas a 350°C.

✓ **Segunda etapa:**

La corriente de H₂ es dirigida hacia el reactor donde se pondrá en contacto con el catalizador sulfurado y la solución de bifenilo policlorado (Aroclor 1260). El gas de salida del reactor se hace burbujear en una solución de NaOH. La reacción se llevara a cabo por un período de 2 horas y luego se cuantificará el contenido en cloro (ppm) por cromatografía de iónica.

La reacción de HDCl de BPC se realizó a la temperatura de 200°C, con una concentración de BPC's de 500ppm a un flujo de 60ml/min H₂ se utilizo 0,25g de cada catalizador.

Los valores de reactividad en hidrodesclorinación catalítica se reportan como actividad intrínseca la cual se define como la cantidad de moles de cloro retirados de la molécula de BPC de por área de catalizador por unidad de tiempo (min).

El análisis de los productos (cloruros) se realizó por medio de cromatografía iónica, en un equipo Dionex 1100 empleando como eluente, bicarbonato de sodio. Mediante un cálculo estequiométrico y conociendo la concentración del cloro inicial en la muestra de Aroclor 1260, se determinaron las actividades.



VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo especial de grado se utilizó el siguiente acrónimo para mencionar los sólidos que se utilizaron, siendo: M-MoX (M:Mo), donde M representa al promotor: Co ó Ni. El símbolo Mo, representa al Molibdeno. X se refiere a la fase Nitruro (N), óxido (O) y carburo (C). Las cifras mostradas entre paréntesis indican las relaciones atómicas nominales de los metales, donde M es la relación de átomos de Ni (Co). Por ejemplo, Ni-MoO (1:3), indica al precursor oxídico de níquel-molibdeno con una relación de 1 átomo de Ni por 3 átomos de Mo.

6.1) Propiedades texturales:

6.1.1) Sistema Ni-Mo:

En la Tabla 10, se muestran las relaciones atómicas nominales, las áreas específicas, el volumen de poro y el diámetro de poro, para los óxidos precursores, carburos y nitruros de Ni-Mo.

Los precursores oxídicos máxicos de NiMo presentaron mayores áreas específicas que los catalizadores de las fases nitruro o carburo ($\text{NiMoO} > \text{NiMoC} > \text{NiMoN}$), de este resultados se puede indicar que posterior al tratamiento térmico para la generación del sólido intersticial, hay una reducción importante del área, por el cambio de la fase cristalina.

Las propiedades texturales de los carburos y nitruros han sido publicadas en varios artículos de revisión [29-34]. Donde los átomos metálicos en las redes cristalinas de estos sistemas pueden ser estructuras cúbicas centradas en la cara (fcc), empaquetamiento hexagonal (hcp) o hexagonales simples, mientras que los átomos de carbono o nitrógeno residen en sitios intersticiales entre los átomos metálicos.

Estudios estructurales de carburos y nitruros simples indican diferencias entre la superficie y la estructura de la “masa” de estos sólidos [32]. El pronunciado descenso en el área específica para los carburos bimetálicos puede ser atribuido al incremento de la concentración de metal y a la formación de fibras de carbón en la



superficie, tal como ha sido verificado por microscopía electrónica de transmisión [35-38]. Por otra parte, los carburos de metales de transición, así como los nitruros presentan diferencias superficiales entre ellos. Mientras el carbono se difunde a altas temperaturas para formar el carburo, el nitrógeno puede permanecer en la superficie [39.]. Este nitrógeno superficial podría ser responsable de la disminución aún más importante del área de los nitruros bimetálicos estudiados.

Los valores de área específica obtenidos son mayores que los reportados por Minichini para los sistemas monometálicos (MoN, MoC). En este sentido, Li y col [40] observaron que la introducción de Co a la fase Mo₂N incrementaba la concentración de los planos {111}. Siendo estos planos considerados los que aportan una mayor área y a su vez están asociados con una mayor actividad catalítica. Los buenos resultados obtenidos en las áreas específicas en comparación con la literatura, son soportados por el trabajo realizado por Nguyen y col [41] quienes emplearon el método estadístico de Yates [42], variando diferentes parámetros (Temperatura, agente carburizante, velocidad de calentamiento y tiempo de reacción) y hallaron que los carburos de mayor área específica se obtenían a 700°C y una (1) hora. Condiciones parecidas a las utilizadas en éste trabajo para la síntesis de los sistemas intersticiales.

Tabla 10. Área específica, volumen de poro y diámetro de poro de sólidos que contienen NiMo

Sólido	Ni/(Mo+Ni)	Área Específica m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Diámetro de poro Å
Óxidos				
NiMoO (1:3)	0,25	24	0,09	145
NiMoO (1:2)	0,33	46	0,13	109
NiMoO (1:1)	0,50	48	0,16	156
NiMoO (3:1)	0,75	52	0,20	146
Nitruros				



NiMoN (1:3)	0,25	12	0,03	56
NiMoN (1:2)	0,33	4	0,02	175
NiMoN (1:1)	0,50	4	0,01	74
NiMoN (3:1)	0,75	9	0,01	59
Carburos				
NiMoC (1:3)	0,25	13	0,02	72
NiMoC (1:2)	0,33	20	0,04	74
NiMoC (1:1)	0,50	8	0,01	72
NiMoC (3:1)	0,75	15	0,02	51

Los datos de volumen de poro para las 12 muestras están reportados en la Tabla 10. Los valores de volumen de poro muestran mucha dispersión, siendo difícil correlacionarlos. En la literatura [41] se muestra que las condiciones de síntesis poco afectan al volumen de poro de sistemas carburados.

6.1.2) Sistema Co-Mo:

En la Tabla 11, se muestran las relaciones atómicas nominales, las áreas específicas, el volumen de poro y el diámetro de poro, para los óxidos precursores, carburos y nitruros de Co-Mo.

A diferencia de los resultados obtenidos para los sistemas Ni-Mo, en los nitruros y carburos de Co-Mo no presentan una tendencia clara en cuanto a las áreas específicas.

Tabla 11. Área específica, volumen de poro y diámetro de poro de precursores catalíticos de CoMo

Especies (Co:Mo)	Relación Co/(Mo+Co)	Área Especifica m²/g	Volumen poro cm³/g	diámetro poro Å
Óxidos				
CoMoO (1:3)	0,25	10	0,02	58



CoMoO (1:2)	0,33	26	0,05	62
CoMoO (1:1)	0,50	16	0,06	131
CoMoO (3:1)	0,75	10	0,04	132
Nitruros				
CoMoN (1:3)	0,25	40	0,09	86
CoMoN(1:2)	0,33	19	0,03	54
CoMoN(1:1)	0,50	6	0,01	41
CoMoN(3: 1)	0,75	17	0,03	60
Carburos				
CoMoC (1:3)	0,25	21	0,04	68
CoMoC (1:2)	0,33	41	0,06	60
CoMoC (1:1)	0,50	19	0,03	59
CoMoC (3:1)	0,75	20	0,03	59

En la mayoría de los sólidos intersticiales el área específica se incrementa, llegando a duplicar a sus precursores oxidicos. La razón para el incremento de los valores de área observados en comparación a los óxidos bimetálicos fue mencionado anteriormente [40.], donde la introducción de Co incrementaba la concentración de los planos {111}.

Los datos de volumen de poro para las 12 muestras están reportados en la Tabla 11. Los valores de volumen de poro muestran dispersión, siendo difícil correlacionarlos. El diámetro de poro para los precursores oxidicos se incrementa con el aumento del contenido de cobalto. Mientras que para los sólidos intersticiales los valores de diámetro de poro no presentan diferencias notables.

Comparando los resultados reportados en las Tablas 10 y 11, los sistemas Ni-Mo y Co-Mo, muestran diferencias significativas. Se observa un efecto benéfico sobre el área de los sistemas cuando se incorpora cobalto en los sólidos intersticiales en lugar de níquel. Esto ha sido explicado en términos de la formación preferencial de los planos {111}.



6.2) Análisis de difracción de rayos X

Las figuras 7-12 muestran los difractogramas de las fases oxidadas, carburadas y nitruadas de Ni-Mo y Co-Mo máxicos, correspondientes a las relaciones atómicas $[M/(M + Mo)] = 0.25, 0.33, 0.5$ y 0.75 .

6.2.1) Análisis de las fases de NiMoO

En la Figura 7 se muestran los difractogramas de las fases oxídicas de NiMo con relaciones atómicas $[Ni/(Ni+Mo)] = 0,25, 0,33, 0,50, 0,75$. En la relación atómica de 0.25 presenta una mezcla de fases oxídicas compuesta por $NiMoO_4$, MoO_3 (Ficha J.C.P.D.S. No. 76-1003) y $Mo_{13}O_{33}$, con mayor proporción de MoO_3 .

En la relación $Ni / (Ni+Mo) = 0.33$, se encuentra una mezcla de fases antes mencionada en donde las señales de MoO_3 se hacen más pequeñas, mientras que los picos de difracción de la fase $NiMoO_4$ aumentan, lo cual puede estar relacionado con el aumento de la cantidad de Ni en el sólido; como es el caso de la relación 0.5 donde sólo se observa $NiMoO_4$ (Ficha J.C.P.D.S. No. 86-0361) y conforme aumentamos la cantidad de Ni, disminuyen las intensidades de las señales de $NiMoO_4$ y aparecen los picos correspondientes a NiO (Fichas J.C.P.D.S. No. 73-1519 y 01-1239). Es importante mencionar que para todos los difractogramas los picos de difracción son estrechos y bien definidos con respecto al fondo, y su intensidad varió a medida que se aumentaba la cantidad de Ni.

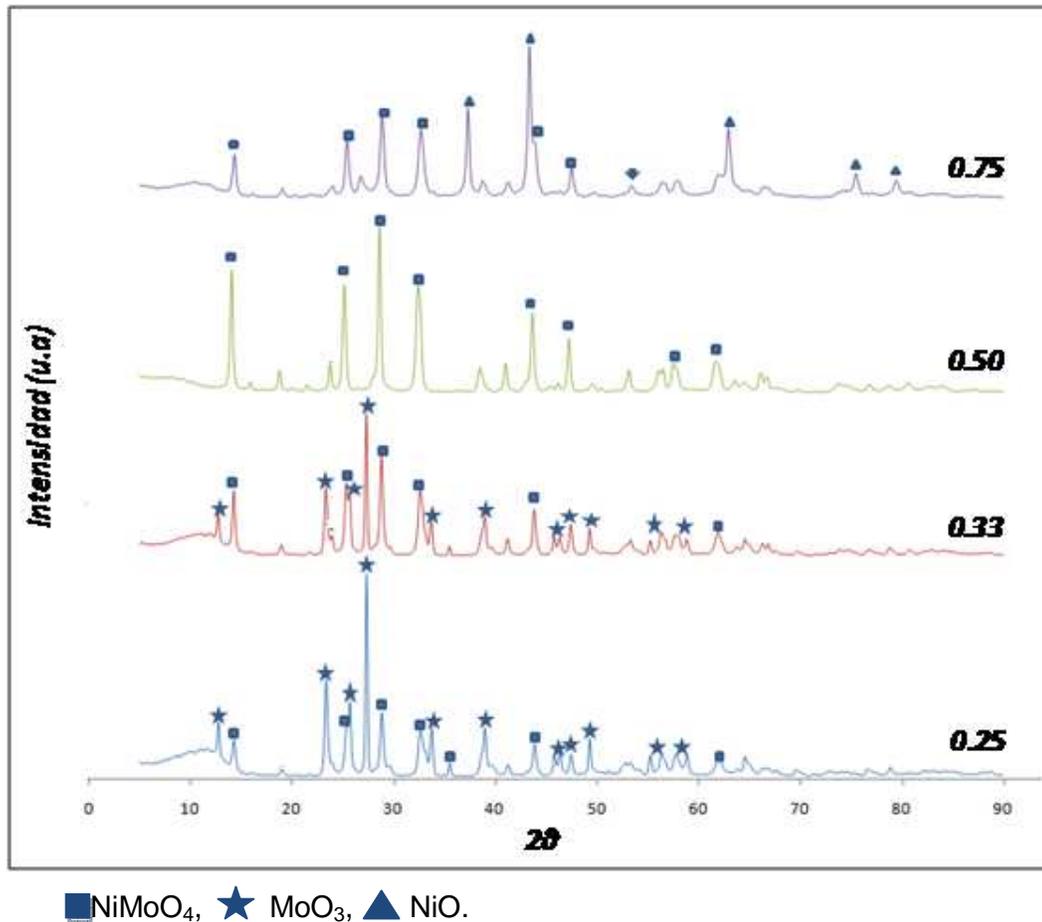
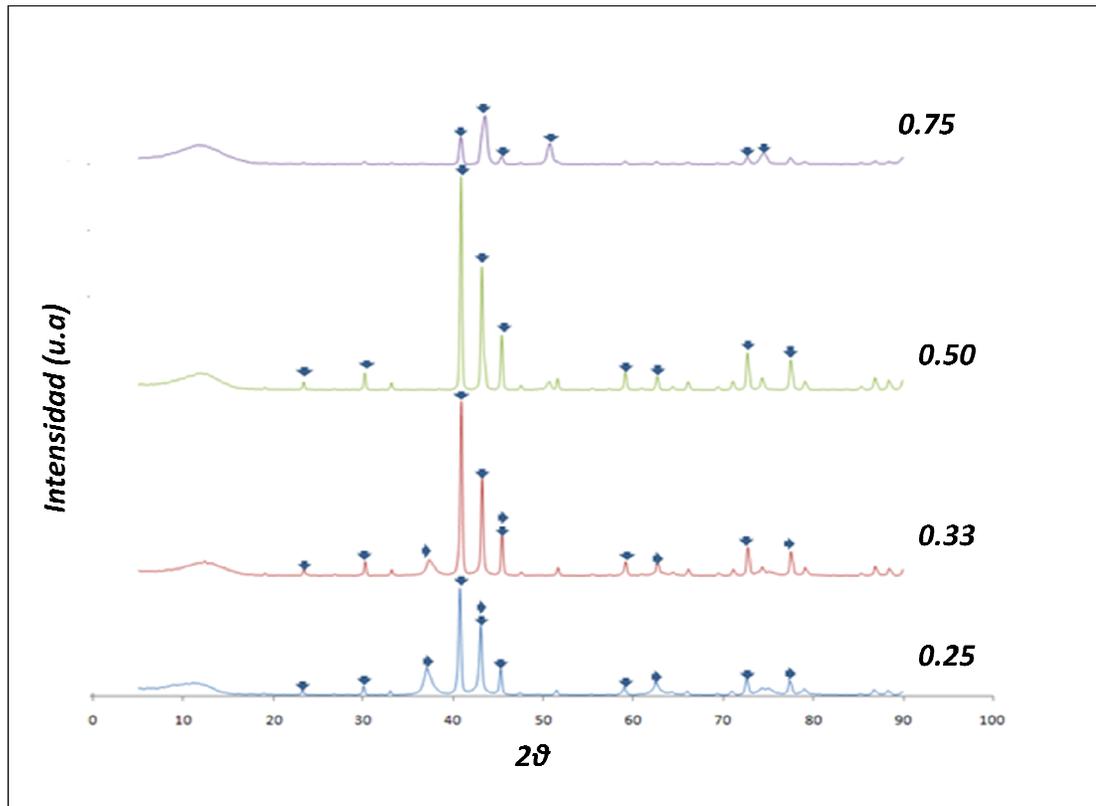


Figura 7. Difractograma de precursores oxídicos de Ni-Mo variando la relación atómica $[Ni/(Ni+Mo)] = 0,25$ $0,33$ $0,50$ $0,75$.

6.2.2) Análisis de difracción de rayos X de NiMo en sus fases nitradas

Figura 8 muestra los DRX de las fases nitradas de Ni-Mo, en éstas se observa que en la totalidad de los catalizadores se presentan picos de difracción que coinciden exactamente con las fases de γ -Mo₂N y Ni₃Mo₃N (Ficha J.C.P.D.S. No. 49-1336). Por otro lado, a medida que se aumentó la cantidad de Ni las señales de difracción de Mo₂N disminuyen hasta desaparecer por encima de una relación atómica de 0.50.

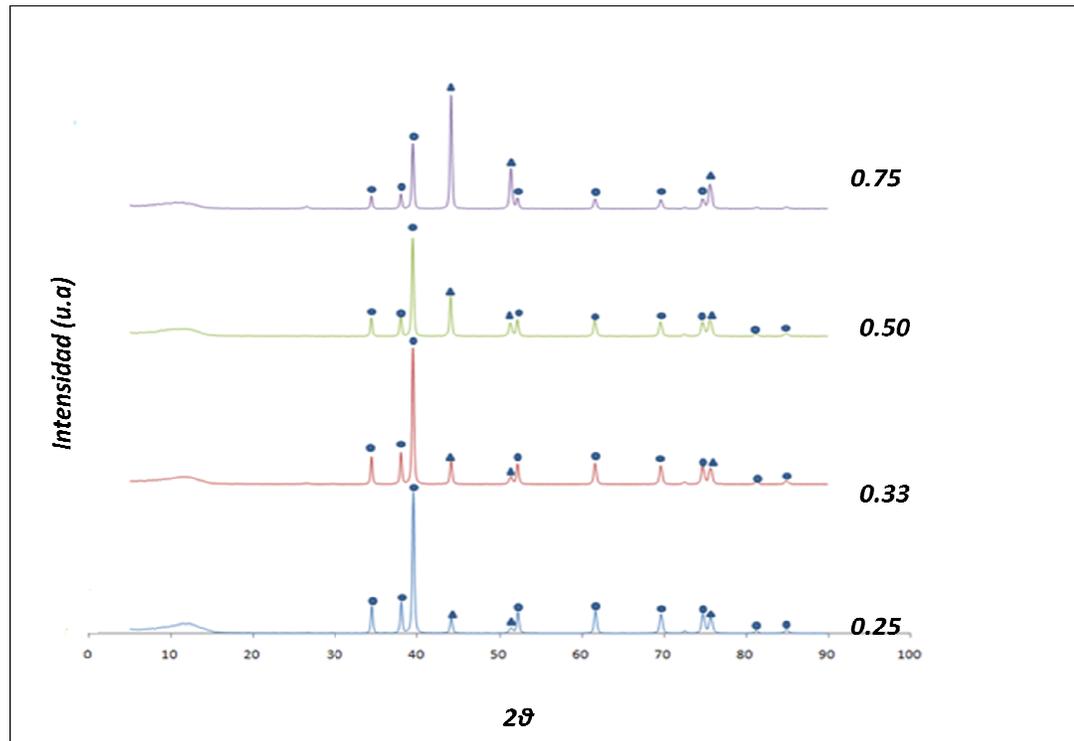


▾ $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$, ▸ $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$

Figura 8. Difractogramas de catalizadores nitrados de Ni-Mo

6.3 Carburos de NiMo en sus relaciones 0,25-0,33-0,5-0,75

La Figura 9 muestra que las fases carburadas de NiMo obtenidas bajo las condiciones utilizadas en este trabajo no generaron fases bimetalicas carburadas, este hecho lo reportan Karlamn y colaboradores [28], donde para obtener el carburo se requiere partir del nitruro, a fin de obtener una fase bimetalica del mismo a través de un intercambio topotactico de N por C. Los resultados obtenidos muestran la segregación de las fases, obteniéndose una mezcla de Mo_2C (Ficha J.C.P.D.S. No. 77-0720) y NiC (Ficha J.C.P.D.S. No. 14-0020). Como se ha mencionado, los picos de difracción para los difractogramas resultaron estrechos y bien definidos.

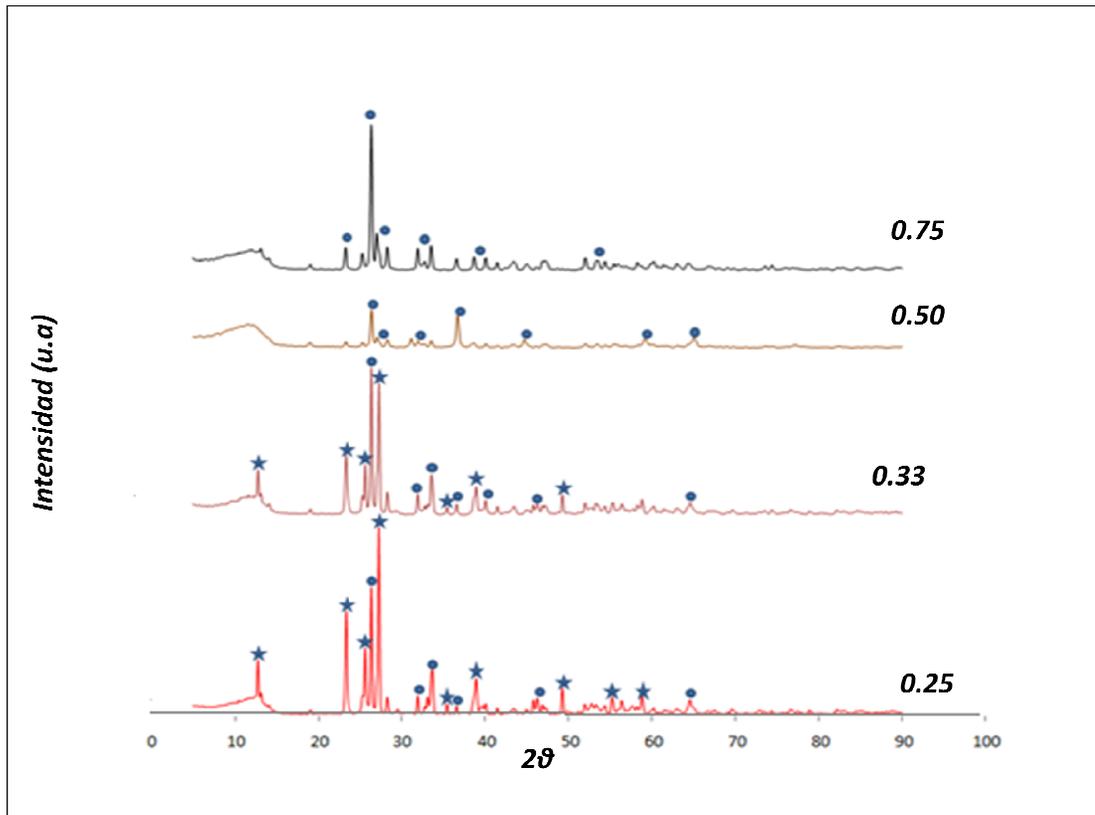


● Mo_2C , ▲ NiC

Figura 9. Difractogramas de catalizadores carburados de Ni-Mo

6.4) Catalizadores de cobalto molibdeno su fase oxídica

los difractogramas obtenidos para los óxidos de CoMo se muestran en la figura 10, en este se observa que al aumentar la cantidad de cobalto la intensidad de los picos de difracción de la fase CoMoO_4 (Ficha J.C.P.D.S. No. 21-0868) aumenta. Para las relaciones 0.25 y 0.33 donde el contenido de Co es menor que el de Mo presentan una mezcla de dos fases MoO_3 (Ficha J.C.P.D.S. No. 73-1003) y CoMoO_4 (Ficha J.C.P.D.S. No. 21-0868), mientras que para las relaciones 0.5 y 0.75 se generó una sola fase cuyas señales coinciden con CoMoO_4 .

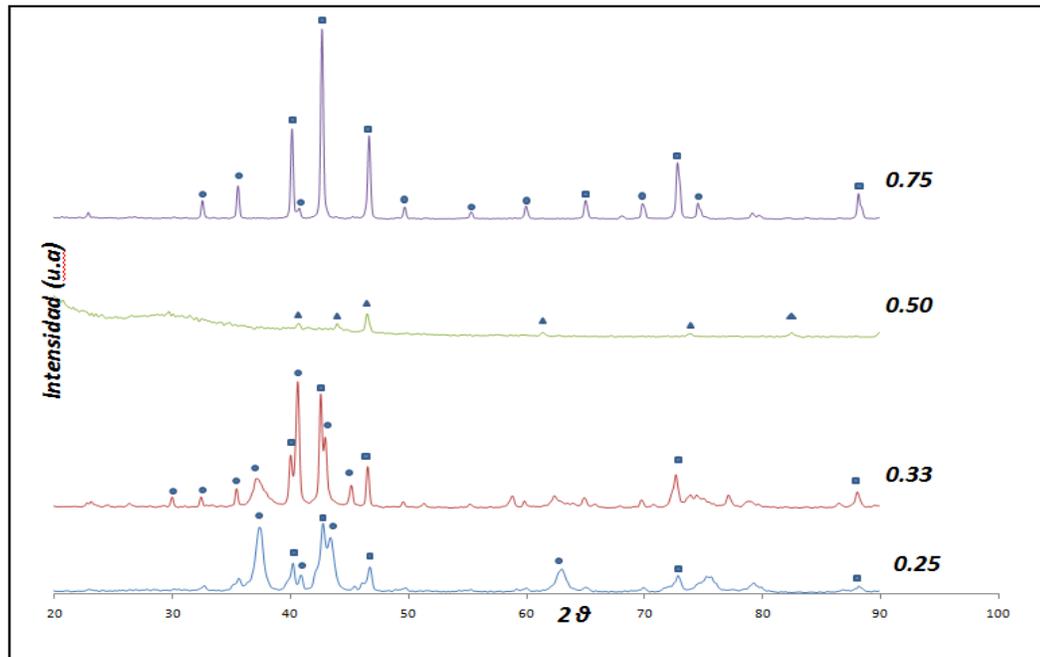


★ MoO₃ ● CoMoO₄

Figura 10. Difractogramas de CoMoO

6.5) Análisis de difracción de rayos X para los sólidos de CoMo en su fase nitrurada

La Figura 11 muestra las relaciones de Nitruros CoMo sintetizados donde se observa que para las relaciones atómicas 0.25, 0.33 y 0.75 los picos de difracción se asemejan a los patrones de las fases de Mo₂N (Ficha J.C.P.D.S. No. 03-0907) y Co₂N (Ficha J.C.P.D.S. No. 73-1003). En el caso de la relación 0.5 ocurrió algo peculiar debido a que no se formó el nitruro esperado, sino que se formó una aleación metálica de Co-Mo, esto se debe a que el NH₃ es un fuerte agente reductor provocando que el óxido de Co-Mo se convierta en Co₃Mo provenientes de esta fase.

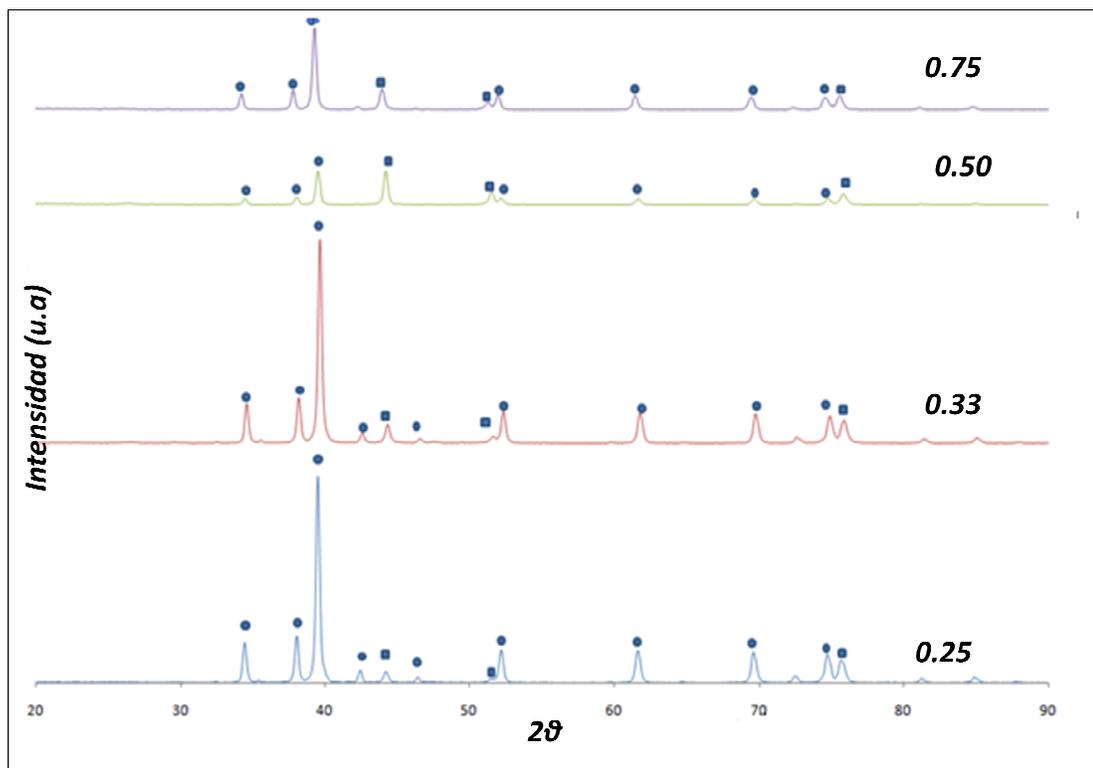


▲ Co_3Mo , ● Mo_2N , ■ Co_2N

Figura 11. Análisis de difracción de rayos X las relaciones 0.25, 0.33, 0.50, 0.75 de nitruros de Co-Mo

6.6) Difracción de rayos X de carburo de CoMo

En la Figura 9, se muestran las fases obtenidas a partir de MoO_3 y CoMoO_4 . Después de carburadas se obtuvieron Co_3C y Mo_2C



■ Mo₂C , ● Co₃C

Figura 12. Análisis de difracción de rayos X para los compuestos carburados de CoMo

6.7) Actividad de los catalizadores sintetizados en HDCI

6.7.1) Catalizadores de NiMo

En la Tabla 12 se muestran las actividades intrínsecas de los óxidos, carburos y nitruros de NiMo utilizados en la hidrodesclorinación de BPC's (Aroclor 1260).

Los óxidos bimetalicos mostraron que el precursor oxidado de NiMoO(1:3) es más activo que los otros catalizadores de su misma serie. Cuando la relación atómica es igual (contenido de níquel igual al de molibdeno) en los óxidos la actividad de los mismos disminuyen posiblemente por: (i) la deposición de carbón (coque) proveniente de los BPCs o (ii) desactivación por ataque del HCl generado durante reacción.

Las mayores actividades hacia la remoción de BPCs se obtuvieron con los catalizadores oxidados de Ni-Mo. Para los catalizadores nitrurados de NiMo podemos observar que existe una disminución en la actividad a medida que aumenta la cantidad de níquel en el catalizador esto se debe a lo En estudios realizados por Murthy y col. [43] se ha propuesto que la causa predominante de la desactivación es una alteración irreversible de la estructura del níquel a causa del halo-areno. Esta alteración genera un crecimiento del cristal y la ruptura del mecanismo de adsorción del hidrógeno. El (AERO HDS-3A) contiene fase bimetálica, alcanzándose el máximo de actividad. Esta fase mixta sería más activa al poseer en una misma fase el sitio de adsorción de la molécula de BPC y el sitio de disociación del hidrógeno (Ver Figura 13).

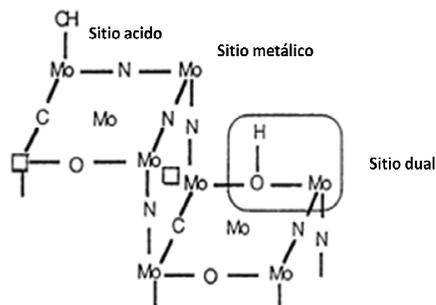


Figura 13. Sitios ácidos (OH), sitio metálico (Mo) y sitio dual para MoOxNy [44.]

Así mismo, existe la posibilidad de que fases binarias se estén formando entre los sulfuros (post-sulfuración) y óxidos metálicos, los cuales podrían incrementar la actividad catalítica. Sin embargo, los análisis de DRX realizados por Reyes y col., no muestran la presencia de fases sulfuradas [45].

Al carburar los sólidos de NiMoO se observa que poseen valores de actividad relativamente buenos. Quizás la diferencia respecto a los catalizadores nitrurados se deba a que las fases se encuentran segregadas, al aumentar la cantidad de níquel aumenta consigo actividad para esta fase.



Tabla 12. Actividad de catalizadores frente a BPC's normalizando sus áreas específicas.

Actividad intrínseca				
moles convertidos de cloro.g⁻¹.min⁻¹				
NiMo	relacion	NiMoO	NiMoN	NiMoC
(1:3)	0,25	0,472	0,328	0,269
(1:1)	0,5	0,273	0,211	0,283
(3:1)	0,75	0,312	0,081	0,295

En estos sistemas se atribuye el incremento de actividad a: (i) el cambio del tamaño del parámetro de red por efecto de carbón o del nitrógeno intersticial y (ii) al aumento de la densidad electrónica en los orbitales *d*. Sin embargo, los carburos y nitruros de NiMo son sistemas más complejos que los sistemas no soportados de una sola fase (ej. Mo₂C) y hasta el presente no se encuentran bien caracterizados. Por tanto sería aventurado indicar las razones por las cuales se obtuvieron las altas actividades.

6.7.2) Catalizadores de CoMo

La actividad intrínseca de los catalizadores de cobalto-molibdeno en sus fases nitradas, carburadas y oxídicas se muestra en la Tabla 13. Este sistema es aún más complejo, puesto que las fases presentes varían por catalizador y sus actividades también. Podemos indicar que tanto los nitruros y los precursores oxidados no presentan la misma tendencia, con valores relativamente constantes. Por otro lado, el carburo presenta en una relación Co:Mo 3:1 el mejor valor de conversión.



Tabla 13. Actividad de catalizadores frente a BPC´s normalizando sus áreas específicas.

CoMo	Relación	CoMoO	CoMoN	CoMoC
(1:3)	0,25	0,260	0,320	0,294
(1:1)	0,5	0,304	0,312	0,203
(3:1)	0,75	0,277	0,216	0,406

Si observamos la figura 14, los catalizadores antes mencionados y los comparamos con el catalizador comercial(actividad intrínseca= 1,664(moles convertidos/g \times min), observando que al ser un catalizador soportado en alúmina es mucho más reactivo en la reacción de hidrodesclorinación catalítica que los catalizador sintetizados siendo estos másicos con aéreas específicas pequeñas en comparación con el catalizador comercial Aero-HDS-3A,se observa en la figura 14 que la actividad es cinco veces mayor que los catalizadores estudiados en la reacción de hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados (Aroclor 1260).

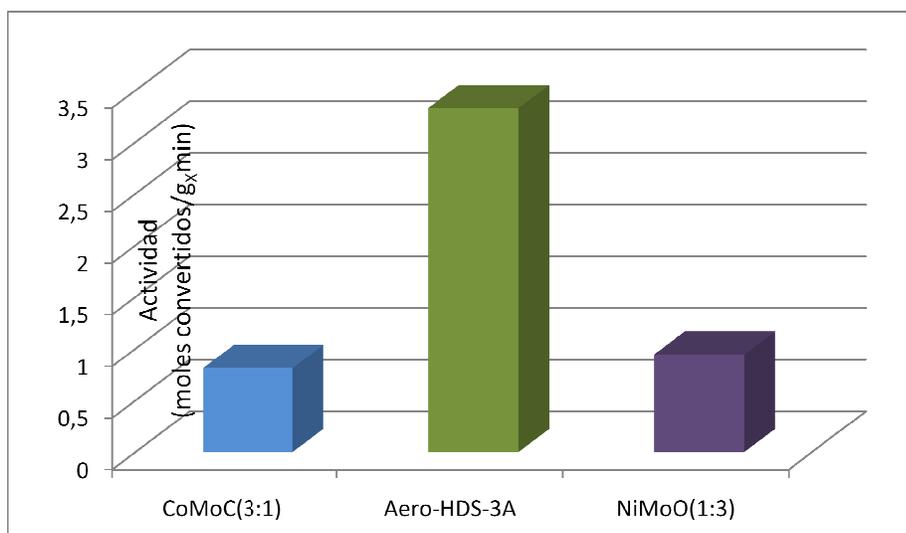


Figura 14. Comparación con el catalizador comercial



VII. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron dos tipos de sólidos intersticiales, con fases tipo carburo y nitruro. Para cada una de estas fases se obtuvieron sistemas bimetalicos no soportados: Co-Mo y Ni-Mo. Todos los sólidos fueron ensayados en la reacción de hidrodesclorinación de un Aroclor 1260 (BPCs). Pudiéndose concluir lo siguiente:

1. los sólidos muestran que las fases presentes en los sistemas carburados fueron los carburos individuales de los metales constituyentes. Mientras que en la fase nitrurada se obtuvo una fase mixta para los dos sistemas bimetalicos.
2. Las fases carburadas de Co(Ni)-Mo presentaron mayores actividades hacia la hidrodesclorinación del Aroclor 1260 que sus contrapartes nitruradas. Implicando un efecto promotor en los sistemas carburados que contribuye a un incremento importante de la conversión hacia la hidrodesclorinación.
3. Los sólidos catalíticos sintetizados (fases carburadas, nitradas y oxidadas) no soportados presentaron ser menos activos que el catalizador comercial AERO HDS-3A.



VIII. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar espectroscopia fotoeléctrica de rayos X a todos los sólidos, para observar los estados de oxidación de los metales que se encuentran en el catalizador.
- ✓ Realizar análisis elemental a los sólidos antes y después de reacción para determinar pérdidas de metal.
- ✓ Estudiar y comparar las actividades para los catalizadores monometálicos de Ni, Co y Mo en sus tres fases a las reacciones en hidrodesclorinación catalítica de BPC's.
- ✓ Caracterizar por absorción de CO para conocer los sitios activos de catalizador.



IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Furue, T. Uenotsuchi, K. Urabe, T. Ishikawa, M. Kuwabara. Journal of Dermatological Science Supplement 1 (2005) Pag. S3—S10
- [2] Manual de Chile Sobre el Manejo de Bifenilos Policlorados (PCBs; Askareles). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA). Chile. (2004).
- [3] Manual Técnico para el Manejo de los Bifenilos Policlorados (BPC). Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. Venezuela. (2004).
- [4] Lineamientos Estratégicos para la Gestión de los Bifenilos Policlorados (BPC) en Venezuela. Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. Venezuela. 2004.
- [5] Manual para el manejo de los PCB. Ministerio del ambiente. Venezuela 2004.
- [6] Plan Nacional de Implementación (PNI) del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP's).
- [7] Mollet, H., Van de Putte, I., Raskin, I. y Verstraete, W. Chemosphere: 58. (2005). Pág 299-310.
- [8] Betancourt, P. Guía de Hidrotratamiento. Trabajo no publicado, Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Catálisis, Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Caracas. (2000).



- [9] Pérez, K. Estudio de la desactivación catalítica durante la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados a presión atmosférica. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2007).
- [10] Murena, F., Schioppa, E., Gioia, F. Environ Sci. Technol 34. (2000). Pág 4382-4385.
- [11] Murena, F., Schioppa, E. Applied Catalysis B: Environmental 27. (2000). Pág 257-267.
- [12] Murena, F. Gioia, F. Applied Catalysis B: Environmental 38. (2002). Pág 39-50.
- [13] Frimmel, J., Zdrzil, M. Journal of Catalysis 167. (1997). Pág 286-295.
- [14] Oyama, S.T. Catalysis Today 15. (1992). Pág 179-200.
- [15] Sajkowski, D. J., Oyama, S. T. Applied Catalysis A: General 134. (1996) Pág. 339-349.
- [16] Goldwasser, J. "Preparación y Caracterización de Catalizadores de Molibdeno-Alúmina". Trabajo de Ascenso. Universidad Central de Venezuela. (1990).
- [17] Valdés-Solís, T. "Monolitos Celulares Cerámico-Carbono como Soporte de Catalizadores de Desnitrificación y Absorbente". Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. (2003).
- [18] Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. "Principios de Análisis Instrumental". 5ª Edición, Mc Graw-Hill Interamericana de España, S.A.U., España. (2001).



- [19] Formi, P., Prati, L., Rossi, M. *Applied Catalysis B: Environmental* 14. (1997). Pág 49-53.
- [20] Topsoe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Editado por J.R. Anderson y M. Boudart. Volumen 11. (1996). Pág 1-10.
- [21] Furimsky, E. *Applied Catalysis A: General* 240. (2003). Pág 1-28.
- [22] Topsoe, H. *Applied Catalysis A: General* 322 (2007), Pág. 3-8.
- [23] Consuegra, A., Patterson, P., Keane, M. *Applied Catalysis B: Environmental* 65. (2006). Pág 227-239.
- [24] De la Rosa, M. "Hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados provenientes de aceites dieléctricos bajo condiciones de hidrotreatment convencional". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2005).
- [25] Minichini, M. "Estudio de la actividad catalítica en la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados empleando catalizadores de carburo y nitruro de molibdeno" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2007).
- [26] Verenzuela, J. "Estudio cinético de la hidrodesclorinación catalítica de bifenilos policlorados a presión atmosférica" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2006).
- [27] Pérez, K. "Estudio de la desactivación catalítica durante la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados a presión atmosférica" Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2007).



- [28] Karlamn, B Díaz y M. Busell *Chemistry of materials* 14-2002 pág. 4049 S.
- [29] Oyama, S. T.; Haller, G. L. *Catalysis, Specialist Periodical Reports*; Bond, G. C., Webb, G., Eds.; The Chemical Society: London, 1981; Vol. 5, p 333.
- [30] Oyama, S. T. *Catal. Today* 1992, 15, 179
- [31] Oyama, S. T. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*; Blackie Academic and Professional: Glasgow, 1996.,
- [32] Johansson, L. I. *Surf. Sci. Rep.* 1995, 21, 177
- [33] Gubanov, V. A.; Ivanovsky, A. L.; Zhukov, V. P. *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*; Cambridge University Press: Cambridge, 1994
- [34] Bonnelle, J. P., Delmon, B., Derouane, E., Eds.; Reidel: Dordrecht, 1983; p 433.
- [35] S. Lee, T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 106 (1987) 125–133
- [36] E. Furimsky, *Appl. Catal. A* 240 (2003) 1.
- [37] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A* 217 (2001) 173.
- [38] S. Wanner, L. Hilaire, P. Wehrer, J.P. Hindermann, G. Maire, *Appl. Catal. A* 203 (2000) 55
- [39] Boudart, M.; Egawa, C.; Oyama, S. T.; Tamaru, K. *J. Chim. Phys.* 1981, 78, 987
- [40] Y. Li, Y.J. Zhang, R. Rawal, C. Li, R. Zhai, Q. Xin, *Catal. Lett.* 48 (1997) 239
- [41] T.H. Nguyen, E.M.T. Yue, Y.J. Lee, A. Khodakov, A. A. Adesina, M.P. Brungs, *Catalysis Communications* 4 (2003) 353
- [42] G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter, *Statistics for Experimenters*, Wiley, New York, 1978

- [43] K.V. Murthy, P. M. Patterson, G. Jacobs, B. H. Davis y M. A. Keane, *J. Catal.* 223 (2004) 74



- [44] K. Miga, K. Stanczyk, C. Sayag, D. Brodzki, G. Djega-Mariadassou, J. Catal. 183 (1999) 63
- [45] T.A. Reyes, J.A. Melo, R. Garcia, J.M. Dominguez, J. Phys.: Condens. Matter., 16 (2004) S2329



X. Anexos

Calculo para la cantidad de Niquel en el catalizador

Para la obtención de 3g de MoO_3 se necesitan 3,6790g heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

$$\text{gHMA} = 3\text{g MoO}_3 \times (1\text{mol Mo}/143,937\text{g MoO}_3) \times (1235,59\text{ HMA}/7 \times 1\text{mol Mo})$$

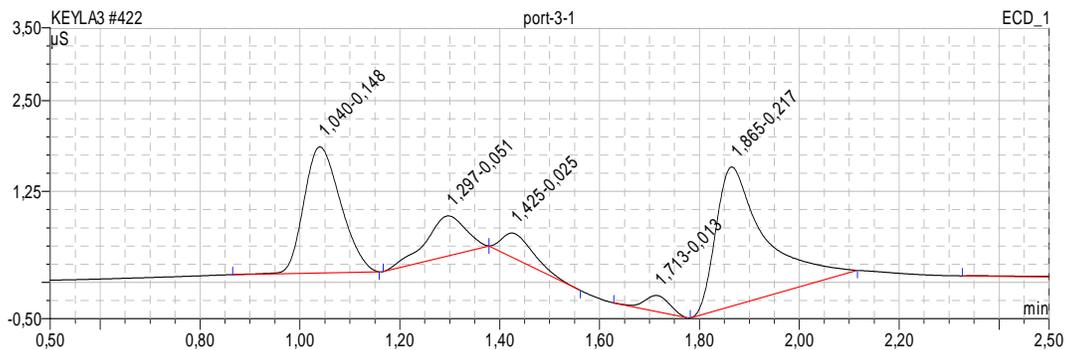
$\text{gHMA} = 3,6790\text{gHMA}$. Este valor se mantiene constante en la síntesis de los catalizadores solo se varía la cantidad de Co y Ni.

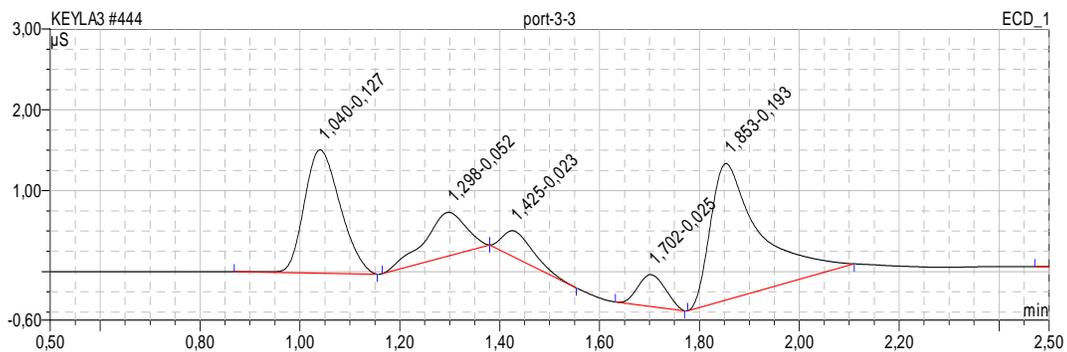
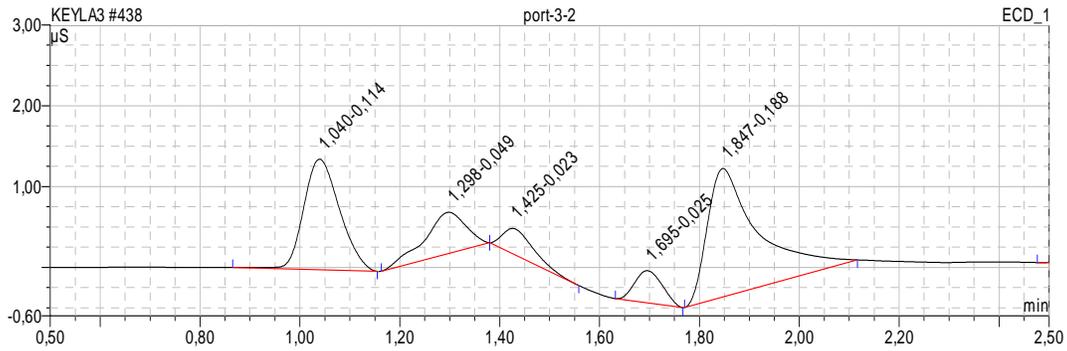
Cantidad de níquel para una relación de uno molibdeno tres de níquel.

$$\text{gNi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{g MoO}_3 \times (1\text{mol Mo}/143,937\text{g MoO}_3) \times (3\text{mol Ni}/1\text{mol Mo}) \times (290,698\text{gNi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/1\text{mol Ni})$$

$$\text{gNi}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 18,1766\text{g}(\text{NiMoO}(3:1))$$

Cromatogramas NiMoO(1:1)





Ecuación de la curva de calibración para la obtención de iones cloruro

$$y = 0,0882x - 0,042$$

resultados obtenidos después de la reacción de hidrodesclorinación catalítica

MUESTRA	AREA DEL PICO DE CLORURO			CONCENTRACIÓN DE CLORURO			PROMEDIO DE CLORURO		CONCENTRACIÓN FINAL	% CONVERSION
aero-200°C	0,926	0,9581	0,825	10,975	11,339	9,830	10,715	19,240	256,533	51,3
	0,7367	0,6913	0,7018	8,829	8,314	8,433	8,525			
aero-70°C	0,982	0,9868	1,0364	11,610	11,664	12,227	11,834	19,091	254,543	50,9
	0,6746	0,687	0,4326	8,125	8,265	5,381	7,257			
NiMoO(1:3)	0,0425	-	-	0,958	-	-	0,958	7,433	70,791	14,2
	0,0193	-	-	0,695	-	-	0,695			
	0,0213	-	-	0,718	-	-	0,718			
	0,4045	-	-	5,062	-	-	5,062			
NiMoO(1:1)	0,0255	0,0234	0,0232	0,765	0,741	0,739	0,749	4,201	40,010	8,0
	0,0129	0,0255	0,0251	0,622	0,765	0,761	0,716			
	0,2175	0,1877	0,1928	2,942	2,604	2,662	2,736			
NiMoO(3:1)	0,0273	0,0288	0,288	0,786	0,803	3,741	1,777	4,932	46,975	9,4



	0,1193	0,1143	0,1111	1,829	1,772	1,736	1,779			
	0,0927	0,0778	0,0678	1,527	1,358	1,245	1,377			
NiMoN(1:3)	0,0335	0,0327	0,0325	0,856	0,847	0,845	0,849			
	0,0303	0,0322	0,0345	0,820	0,841	0,867	0,843	5,127	48,825	9,8
	0,2636	0,2597	0,2595	3,465	3,421	3,418	3,435			
NiMoN(1:1)	0,0251	0,0242	0,0242	0,761	0,751	0,751	0,754			
	0,0316	0,0312	0,0317	0,834	0,830	0,836	0,833	3,751	35,723	7,1
	0,1704	0,1365	0,1396	2,408	2,024	2,059	2,164			
NiMoC(1:3)	0,0321	0,0312	0,0305	0,840	0,830	0,822	0,831			
	0,0148	0,0246	0,0249	0,644	0,755	0,759	0,719	4,340	41,331	8,3
	0,231	0,1929	0,1883	3,095	2,663	2,611	2,790			
CoMoN(1:3)	0,0384	0,0409	0,0408	0,912	0,940	0,939	0,930			
	0,2879	0,3356	0,3385	3,740	4,281	4,314	4,112	5,042	48,019	9,6
CoMoC(1:1)	0,0229	0,0225	0,0227	0,736	0,731	0,734	0,734			
	0,0358	0,0349	0,0344	0,882	0,872	0,866	0,873			
	0,0513	0,049	0,0481	1,058	1,032	1,022	1,037	3,178	30,270	6,1
	0,005	0,0049	0,0055	0,533	0,532	0,539	0,534			
CoMoC(3:1)	0,126	0,1246	0,1217	1,905	1,889	1,856	1,883			
	0,3804	0,3586	0,3474	4,789	4,542	4,415	4,582	6,465	61,574	12,3
CoMoN(1:1)	0,0361	0,0348	0,0357	0,885	0,871	0,881	0,879			
	0,0258	0,0287	0,0292	0,769	0,802	0,807	0,793	4,598	43,786	8,8
	0,2195	0,2143	0,2144	2,965	2,906	2,907	2,926			
NiMoC(1:1)	0,0358	0,0341	0,0346	0,882	0,863	0,868	0,871			
	0,0311	0,0335	0,0323	0,829	0,856	0,842	0,842	4,588	43,696	8,7
	0,2238	0,2087	0,2021	3,014	2,842	2,768	2,875			
NiMoC(3:1)	0,0376	0,0389	0,0379	0,902	0,917	0,906	0,909			
	0,0291	0,0274	0,0262	0,806	0,787	0,773	0,789	4,732	45,064	9,0
	0,2276	0,2264	0,2229	3,057	3,043	3,003	3,034			
CoMoC(1:3)	0,0396	0,0392	0,039	0,925	0,921	0,918	0,921			
	0,0198	0,0189	0,0214	0,701	0,690	0,719	0,703	4,652	44,304	8,9
	0,2299	0,2254	0,2197	3,083	3,032	2,967	3,027			
CoMoO(1:3)	0,0276	0,0286	0,0268	0,789	0,800	0,780	0,790			
	0,0371	0,0366	0,0307	0,897	0,891	0,824	0,871	4,181	39,823	8,0
	0,1881	0,2257	0,1272	2,609	3,035	1,918	2,521			
CoMoO(1:1)	0,0695	0,0635	0,0499	1,264	1,196	1,042	1,167			
	0,2755	0,2718	0,2581	3,600	3,558	3,402	3,520	4,687	44,642	8,9
CoMoO(3:1)	0,0198	0,019	0,0181	0,701	0,692	0,681	0,691			
	0,0298	0,0312	0,0276	0,814	0,830	0,789	0,811	4,236	40,345	8,1
	0,2219	0,2096	0,1659	2,992	2,853	2,357	2,734			



Reactor usado para la reacción de hidrodesclorinación catalítica y para la sulfuración de los catalizadores

