

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA



**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD HACIA LA HDCI  
DE BIFENILOS POLICLORADOS EMPLEANDO CARBUROS DE V-Mo  
SOPORTADOS”**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de  
Venezuela por la Br. Ana  
Karina De Gouveia Vieira,  
para optar por el título de  
Licenciado en Química.

Caracas, Julio, 2012

Yo Profesor Paulino J. Betancourt Figueroa, Investigador del Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

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

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD HACIA LA HDCI  
DE BIFENILOS POLICLORADOS EMPLEANDO CARBUROS DE V-Mo  
SOPORTADOS”.**

Que presenta la Br. Ana Karina De Gouveia Vieira. C.I. 17.400.349, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante el año 2011 y con esta fecha autorizo su presentación.

---

Dr. Paulino J. Betancourt-Figueroa

(Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: “**Síntesis, Caracterización y Estudio de la Reactividad hacia la Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados empleando Carburos de V-Mo Soportados**”. Presentado por la Br. Ana Karina De Gouveia Vieira, 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 Figueroa

(Director)

---

Prof. Carmelo Bolívar

(Jurado)

---

Dra. Olgioly Domínguez

(Jurado)

## RESUMEN

Los bifenilos policlorados (BPC) son una serie de compuestos organoclorados, que constituyen una familia de 209 congéneres, todos ellos altamente tóxicos al ser persistentes en el ambiente. Debido a su gran estabilidad térmica y química, así como a su elevada constante dieléctrica, los BPC se usaron en Venezuela hasta 1983 como aislantes para equipos eléctricos en transformadores y condensadores. Los BPC entraron en contacto con el aire, agua, y suelo durante su manufactura, uso y disposición; a través de derrames accidentales y escapes durante su transporte; y por escapes o deflagraciones de productos que los contenían. Entre los efectos que han sido relacionados con la exposición a altos niveles de BPC, se incluyen una condición parecida al acné en adultos y alteraciones neurológicas e inmunológicas en niños. Así mismo, se conoce que causan cáncer en experimentos con animales de laboratorio.

En el inventario nacional obtenido a partir de la información de los generadores/poseedores de BPC, se indica que hay más de 8000 toneladas métricas de BPC. Se han estudiado diferentes métodos para la eliminación de estos compuestos organoclorados, Mostrando que la hidrodeshlorinación catalítica (HDCI) presenta múltiples ventajas. Por ello, este proceso fue seleccionado y estudiado en un reactor operado en flujo continuo a alta presión y temperatura ( $P=540$  psi y  $T=350$  °C), donde se trataron soluciones de clorobenceno (10% v/v) y BPC (500 ppm). Para el tratamiento, se sintetizaron una serie de carburos bimetálicos de V-Mo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, empleándose el método de reducción a temperatura programada, empleando gas natural venezolano como agente carburizante. Para ello se prepararon previamente catalizadores con relaciones atómicas  $V / (V + Mo)$  de 0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1. Los mismos fueron pre-sulfurados *in situ* ( $CS_2$ ), antes de dar inicio a la reacción, a  $T=350$  °C y presión atmosférica de hidrógeno. Los catalizadores fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), área específica (AE-B.E.T), tamaño de poro, dispersión metálica y análisis elemental (ICP-AEE). Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases (GC-FID).

Los resultados de la caracterización de los catalizadores mostraron una buena dispersión de los metales sobre el soporte. Así mismo, se determinó que poseen actividades que varían entre un 16 y 50%, para las reacciones de hidrodeclorinación del clorobenceno. Obteniéndose la mayor la actividad con el catalizador monometálico de vanadio. En las reacciones de hidrodeclorinación catalítica de bifenilos policlorados se observaron conversiones alrededor del 40% para el catalizador monometálico de vanadio reducido y sulfurado. De los resultados obtenidos se puede indicar que los catalizadores estudiados son eficientes en la eliminación de los compuestos organoclorados.

## AGRADECIMIENTOS

En principio debo agradecer a mi madre (María) y mi padre (Antonio), por apoyar todo el desarrollo de mi carrera, de forma incondicional, todos los días a cada momento, sin pretender nunca nada a cambio.

A mi hermana, por ser mi amiga y mí soporte para transitar por todo este camino de mi Licenciatura.

A mis grandes amigas; Chiqui, Rosa, Ismenia, Annie y Claudia, porque siempre unas a otras nos damos ánimo, y aprendimos a ser una familia.

Al Dr. Paulino J. Betancourt F., por permitirme realizar este proyecto de Tesis, por tener paciencia a lo largo de todo este tiempo. Sus consejos y opiniones sirvieron para que me sienta satisfecha en mi participación dentro del proyecto de investigación.

A mis compañeros del Laboratorio 129, en especial a Keyla, Susana, Jorge y Randolph, por sus consejos, enseñanzas y ayuda durante el lapso de mi tesis.

A la Universidad Central de Venezuela, a la Escuela de Química, por haberme permitido estar entre sus estudiantes.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis; les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

## ÍNDICE GENERAL

Símbolos y Acrónimos	11
1. Introducción	13
2. Marco Teórico	15
2.1) Antecedentes	15
2.2) Generalidades sobre los bifenilos policlorados	17
2.3) Tratamiento de residuos que contienen BPC's	22
2.3.1) Procesos no Térmicos	22
2.3.2) Procesos Térmicos	23
2.4) Hidrotratamiento	24
2.5) Hidrodesclorinación catalítica	24
2.6) Catalizadores	27
2.6.1) Variables que afectan la actividad y selectividad del catalizador	28
2.6.1.1) Soporte catalítico	28
2.6.1.2) Fase activa	30
2.6.1.3) Dispersión Metálica	31
2.6.2) Tipos de catalizadores	31
2.6.3) Desactivación de los catalizadores	33
2.6.4) Preparación y caracterización de los catalizadores	35
2.7) Estudios cinéticos	42
3. Objetivos	45
4. Metodología Experimental	46
4.1) Reactivos	46
4.2) Equipos	46

4.3) Procedimiento	47
4.3.1) Síntesis de catalizadores V–Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> carburados	47
4.3.2) Caracterización de los catalizadores	50
4.3.3) Reactividad	50
5. Resultados y Discusión	54
5.1) Análisis de los Catalizadores	54
5.2) Reacciones	59
5.2.1) Hidrodesclorinación de Clorobenceno	59
5.2.2) Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados	68
6. Conclusiones	71
7. Bibliografía	72
8. Apéndices	78

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Nombres comerciales de algunos bifenilos policlorados	19
Tabla 2. Tipos de Arocloros más comunes	20
Tabla 3. Tipos de Hidrotratamiento	24
Tabla 4. Técnicas de caracterización	38
Tabla 5. Área específica y volumen de poro de los catalizadores	54
Tabla 6. Análisis químico de los catalizadores	56
Tabla 7. Dispersión metálica para los catalizadores sintetizados	58
Tabla 8. Conversiones para el catalizador monometalico de V en la reacción de hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados. Catalizador Reducido	78
Tabla 9. Conversiones para el catalizador monometalico de V en la reacción de hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados. Catalizador sulfurado	78
Tabla 10. Conversiones para el catalizador de referencia NiMo en la reacción de hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados	79

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de una molécula de Bifenilo Policlorado	18
Figura 2. BPC en transformadores eléctricos	22
Figura 3. Causas de desactivación de los catalizadores	34
Figura 4. Cadena de reacción deca → nona → productos	43
Figura 5. Configuración del sistema de reacción utilizado para la síntesis de los Carburos	49
Figura 6. Diagrama de flujo	53
Figura 7. Difracción de rayos X del catalizador Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sin utilizar	59
Figura 8. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador de vanadio en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno	63
Figura 9. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,25 en la reacción de Hidrodesclorinación de clorobenceno	64
Figura 10. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,5 en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno	65
Figura 11. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,75 en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno	66
Figura 12. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador de molibdeno en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno	67
Figura 13. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador NiMo en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno	68
Figura 14. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador de vanadio reducido en la reacción de hidrodesclorinación de BPC	69
Figura 15. Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador NiMo en la reacción de Hidrodesclorinación de BPC	70

## SÍMBOLOS

CFCs	Clorofluorocarbonados
$N_A$	Número de Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol)
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDN	Hidrodeshnitrogenación
HDS	Hidrodeshsulfuración
COP	Compuestos orgánicos persistentes
HDCI	Hidrodeshclorinación catalítica
HDT	Hidrotratamiento
T	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
$P_{\text{H}_2}$	Presión de hidrógeno (bar)
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexión total
ICP-MS	Espectrometría de masas de plasma con acoplamiento inductivo
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada (en español, RTP)
SEM	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
$P/P_0$	Presión relativa
$P_0$	Presión de saturación del $\text{N}_2$ a 77 K
$V_m$	Volumen de monocapa
$S_{\text{BET}}$	superficie específica BET
P	Presión de equilibrio
$P_0$ :	Presión de saturación del $\text{N}_2$ líquido a 77 K
V	Volumen adsorbido
C	Constante relacionada con el calor de condensación y adsorción del adsorbato

TGA	Análisis termogravimétrico
MET-HR	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
$k$	Contante cinética ( $\text{g}_{\text{sol.}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
$k_{\text{eff}}$	Constantes cinéticas “efectivas” ( $\text{g}_{\text{sol.}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
CG	Cromatografía de gases
GC-ECD	Detector de captura de electrones de cromatógrafo de gases
ICP-AES.	Espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo
$n_i$	Número de partículas metálicas con diámetro $d_i$
$d_i$	Diámetro de las partículas de metal (nm)
$P_M$	Peso atómico del metal (g/mol)
$d$	Diámetro (m)
$D$	Dispersión metálica (%)
$V$	Válvula
Cat.	Catalizador
P.e.	Punto de ebullición

### Símbolos griegos

$\sigma$	Área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa
$\rho_M$	Densidad del metal ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
$\sigma_M$	Área efectiva de un átomo de metal $\text{m}^2/\text{átomo}$

## 1. INTRODUCCIÓN

Desde un punto de vista histórico, la sociedad y la industria en particular, se han desarrollado con escasa preocupación por las consecuencias ambientales. La conciencia del público sobre temas ambientales ha despertado interés recientemente y esto ha sucedido, fundamentalmente, como consecuencia de la aparición de problemas globales como la disminución de la capa de ozono, el calentamiento global del planeta, la pérdida de diversidad biológica o los elevados niveles de contaminación en la atmósfera y del agua [1].

Los compuestos organoclorados son un tipo de residuos que han adquirido especial relevancia en los últimos tiempos, debido a sus características tóxicas y peligrosas, tanto para el medio ambiente como para los seres humanos. La mayoría de estas sustancias son muy estables y difícilmente biodegradables, permaneciendo algunos en el medio ambiente durante cientos de años, de ahí su denominación como compuestos orgánicos persistentes (COP). La mayor parte de los compuestos organoclorados son sustancias cancerígenas y causan alteraciones sobre el sistema inmunológico, reproductivo y nervioso, además de muchas otras afecciones [2]. Entre los compuestos organoclorados destacan los bifenilos policlorados (BPC's), que son los compuestos a los cuales se les dará tratamiento en este proyecto.

Los bifenilos policlorados son una clase de compuestos orgánicos considerados como contaminante prioritarios debido a su amplia presencia en equipos tales como condensadores o capacitores y transformadores y la tendencia a la acumulación en los tejidos de los mamíferos. Se ha demostrado que los BPC's pueden causar una variedad de efectos adversos sobre la salud humana [3]. Se caracterizan por tener 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, plaguicidas, adhesivos y otros.

La degradación de los BPC's se puede hacer por varios métodos: incineración, sistema de arco plasmático, vitrificación *in situ*, biorremediación, fotodegradación e hidrodeshalogenación catalítica. En la actualidad, los BPC's son principalmente destruidos por incineración a alta temperatura. Este método puede generar compuestos tóxicos como los dibenzofuranos y dibenzodioxinas. Por lo que se requiere de nuevas técnicas de destrucción menos severas y que no produzcan subproductos altamente tóxicos. La hidrodeshalogenación catalítica ha demostrado ser un método eficaz para la eliminación de compuestos orgánicos clorados peligrosos a partir de desechos orgánicos. Se puede aplicar para la deshalogenación de BPC's. Por lo tanto, el proceso de HDCl en el que compuestos organoclorados son transformados en hidrocarburos y HCl podría ser una interesante y ambientalmente limpia alternativa a la incineración. Es un proceso no destructivo ya que se obtienen los bifenilos con propiedades aceptables para su posterior reutilización [3].

La implantación de nuevas tecnologías para la conversión de la energía o para la protección del medio ambiente, está relacionada con el uso de catalizadores [4]. Los estudios en este campo buscan aquellos materiales que mejoren la actividad y selectividad catalítica y, paralelamente, generen menos subproductos y contaminantes. Es conocido que los carburos de metales de transición poseen buenas propiedades, tales como alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, propiedades que los hacen ideales para ser utilizados en catálisis.

Este trabajo de investigación se dedicó al tratamiento de BPC's mediante el proceso de hidrodeshalogenación catalítica, empleando carburos de V-Mo soportados sobre  $\gamma$ -alúmina. Se inició con la síntesis de sistemas mixtos de V-Mo carburados soportados sobre alúmina, continuando con la caracterización de los mismos y se finalizó con el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados hacia reacciones de HDCl utilizando Aroclor 1242.

## 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Antecedentes

Los hidroprocesos se han empleado por décadas en la industria de refinación de petróleo para eliminar heteroátomos, tales como: azufre, nitrógeno y oxígeno presentes en los combustibles. Los hidroprocesos pueden ser usados como un tratamiento de desechos que contengan bifenilos policlorados, solventes clorados o fluorados, etc [5].

Trabajos realizados sobre la HDCI de residuos organoclorados peligrosos, han arrojado resultados suficientemente satisfactorios como para considerar la aplicación de esta tecnología, en efluentes contaminados con estos compuestos químicos:

El uso de la tecnología de HDCI a escala de planta piloto ha sido aplicada por Kalnes y James (1988) [5], Van de Oosterkamp [6], Brinkman y colaboradores (1995) [7] para el tratamiento de BPCs presentes en un efluente de aceite contaminado con productos clorados. El proceso de hidrodeshlorinación se llevó a cabo de manera satisfactoria, alcanzando conversiones completas de los compuestos a tratar en condiciones relativamente suaves de reacción, resultando la aplicación de esta tecnología ventajosa frente a la incineración tanto desde el punto de vista económico como ambiental [8]. Poco tiempo después, Murena y Gioia [9], estudiaron la hidrodeshlorinación de aceites dieléctricos con una concentración inicial diferente de BPC (730, 700 y 123 ppm) en un reactor batch. Después de un tiempo de reacción, se encontraron rendimientos de desclorinación de superiores al 95%. Los resultados de estos estudios demuestran que el proceso de HDCI es eficaz en la obtención de la hidrodeshlorinación de BPC dando como principal producto de la reacción el bifenilo [9].

En Venezuela en el 2004, La Rosa en su trabajo especial de grado realizó el primer estudio de HDCI de bifenilos policlorados, con una muestra de Aroclor 1256 provisto por PDVSA [10]. Los resultados mostraron que los catalizadores industriales de NiMo eran más activos que los de CoMo para la reacción de HDCI debido a la capacidad

hidrogenante que posee el níquel sobre el cobalto. Siendo la conversión completa de BPC en un tiempo de 2 horas. Posteriormente, Betancourt y col. [11] estudiaron la cinética de hidrogenación de los catalizadores industriales (NiMo y CoMo) obteniendo: (i) la HDCI de BPC es cercano a orden 1, (ii) el efecto competitivo del H<sub>2</sub>S (respecto al BPC) y (iii) el calor de adsorción del BPC sobre NiMo era menor en comparación al CoMo. Empleando los mismos catalizadores, Pérez [12] estudió la HDCI de BPC por periodos de 100 horas determinando que el cloro no generaba desactivación de los sólidos.

Minichini [13], realizó el estudio de la HDCI de bifenilos policlorados utilizando carburos y nitruros de molibdeno, comparándolo con un catalizador comercial de Ni-Mo soportado sobre alúmina. Se variaron parámetros como temperatura, flujo de hidrógeno (empleando nitrógeno) y cantidad de catalizador en las reacciones, obteniendo que el carburo fue más activo que el nitruro. Los carburos de molibdeno mostraron ser más hidrogenantes, lo cual permitía la hidrogenación en un paso subsiguiente.

Rivas [14], trabajó con un catalizador monometálico de vanadio (V(11.7%)) y cinco catalizadores bimetalicos de níquel-vanadio soportados sobre  $\gamma$ -alúmina, variándose el porcentaje de níquel (0,25; 0,5; 1,2 y 4 %) en el catalizador. Los mismos fueron presulfurados antes de dar inicio a la reacción. El estudio se realizó a alta presión y temperatura constante (P=540 psi y T=350 °C). Los catalizadores fueron caracterizados mediante DRX, área específica (BET) y tamaño de poro, análisis elemental (ICP-AES), resonancia magnética nuclear de <sup>51</sup>V (RMN), TPR y XPS. Para los catalizadores sintetizados se determinó que poseen actividades promedio de 100% y selectividades relativamente elevadas, entre un 82 y 100%, hacia la formación de ciclohexano para las reacciones de HDCI de bifenilos policlorados

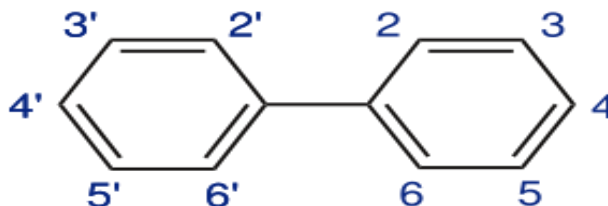
En este mismo sentido, García y colaboradores [15], sintetizaron carburos de Nb y Mo, a partir de precursores de Oxalato de niobio y amonio, heptamolibdato de amonio y trióxido de molibdeno. Sintetizaron los carburos mediante dos métodos: carburación

directa y tratamiento carbotérmico, en el cual se sometieron mezclas mecánicas de los compuestos precursores de Nb o Mo con carbón activado, en relación molar 1:3, a una atmósfera de H<sub>2</sub> con un flujo de 100 ml/min y 3 °C/min hasta temperaturas finales de 700-800°C. De los resultados obtenidos se evidenció la influencia del carbón activado en las áreas específicas de los sólidos obtenidos por carboreducción de las mezclas mecánicas, observándose que a mayor área específica, mayor fue la actividad del catalizador.

Morgado y colaboradores [16], sintetizaron una serie de carburos bimetálicos soportados de níquel-vanadio, empleando el método de Reducción a Temperatura Programada (RTP), usando como agente carburizante gas natural venezolano. Para ello, prepararon los precursores oxídicos de Ni-V, con diferentes relaciones atómicas Ni / (Ni + V) a partir de las mezclas de soluciones acuosas de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O y VCl<sub>3</sub>. En el análisis de DRX de los sólidos, se pudo determinar una mezcla de fases, encontrándose en mayor proporción el óxido de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta fase de óxido confirmó lo obtenido en los análisis Auger, indicando el alto nivel de oxidación en la masa del sólido. Adicionalmente determinaron la fase carburo de vanadio (V<sub>8</sub>C<sub>7</sub>), aunque en menor proporción.

## **2.2. Generalidades sobre los bifenilos policlorados**

Los bifenilos policlorados, conocidos como BPC's (bifenilos policlorados), sintetizados por primera vez en 1881, son sustancias químicas sintéticas, compuestas por cloro, carbono e hidrógeno. Existen 209 congéneres o compuestos con estructuras químicas relacionadas, basados en combinaciones generadas por las posiciones de los átomos de cloro en el anillo bifenilo [17].



**Figura 1.** Estructura de una molécula de Bifenilo Policlorado (BPC) [18].

En la práctica la posición 2, 2', 6 y 6' (Figura 1) se nombran como orto; la posición 3, 3', 5 y 5' como meta; y la posición 4 y 4' como la para [16]. Si las posiciones 2,2',6 y 6' no tienen ningún cloro los bifenilos se mantienen coplares o no-orto. Si tenemos una posición sustituida en cada lado, son BPC's mono-orto sustituidos, y el resto son los BPC's no coplares.

La toxicidad de los BPC's coplares es sensiblemente mayor que la de los BPC's no coplares, debido a su estructura, por lo tanto su determinación analítica es importante [18].

#### BPC's Nombres Comerciales

Los BPC's fueron fabricados y vendidos bajo muchos nombres diferentes. Los nombres citados en la Tabla 1 se han utilizado para referirse a los BPC's o productos que contengan BPC [20].

**Tabla 1.** Nombres comerciales de algunos bifenilos policlorados [20].

<b>Nombres comerciales de BPC</b>		
Aceclor	Diaclor	BPC
Adkarel	Dicolor	BPC's
ALC	Diconal	BPC's
Apirolio	Diphenyl, chlorinated	Pheaoclor
Apirorlio	DK	Phenochlor
Arochlor	Duconal	Phenoclor
Arochlors	Dykanol	Plastivar
Aroclor	Educarel	Polychlorinated biphenyl
Aroclors	EEC-18	Polychlorinated biphenyls
Arubren	Elaol	Polychlorinated diphenyl
Asbestol	Electrophenyl	Polychlorinated diphenyls
ASK	Elemex	Polychlorobiphenyl
Askael	Elinol	Polychlorodiphenyl
Askarel	Eucarel	Prodelec
Auxol	Fenchlor	Pydraul
Bakola	Fenclor	Pyraclor
Biphenyl, chlorinated	Fenocloro	Pyralene

El Aroclor es uno de los nombres comerciales más conocidos de las mezclas de BPC. Hay muchos tipos de Arocloros y cada uno tiene un número de sufijo distintivo que indica el grado de cloración. El estándar de numeración de los diferentes Arocloros es el siguiente: Los dos primeros dígitos se refieren generalmente al número de átomos de carbono en los anillos fenilo (para los BPC se trata de 12), los dos últimos números indican el porcentaje de cloro en masa en la mezcla. Por ejemplo, el nombre de Aroclor 1254 significa que la mezcla contiene aproximadamente 54% de cloro en peso. En la Tabla 2 se observan los arocloros mas comunes [20].

**Tabla 2.** Tipos de los Arocloros más comunes [20].

<b>Numero CAS</b>	<b>Nombre IUPAC</b>	<b>Tipo</b>
12674-11-2	Aroclor 1016	Mezcla
147601-87-4	Aroclor 1210	Mezcla
151820-27-8	Aroclor 1216	Mezcla
11104-28-2	Aroclor 1221	Mezcla
37234-40-5	Aroclor 1231	Mezcla
11141-16-5	Aroclor 1232	Mezcla
71328-89-7	Aroclor 1240	Mezcla
53469-21-9	Aroclor 1242	Mezcla
12672-29-6	Aroclor 1248	Mezcla
165245-51-2	Aroclor 1250	Mezcla
89577-78-6	Aroclor 1252	Mezcla
11097-69-1	Aroclor 1254	Mezcla
11096-82-5	Aroclor 1260	Mezcla
37324-23-5	Aroclor 1262	Mezcla
11100-14-4	Aroclor 1268	Mezcla
12767-79-2	Aroclor (sin especificar)	Mezcla

### Propiedades

Las principales características químicas de los BPC's son, su resistencia a la degradación térmica, química y biológica así como también sus excelentes propiedades dieléctricas. Los BPC's son cristales poco coloreados, sus óxidos son esteres de BPC's, variándose desde líquidos claros, aceitosos, hasta sólidos amarillentos, cerúleos según el grado de cloración.

Su solubilidad en agua es una importante propiedad física en el rango de 0,007-5,9 mg/l. Sin embargo, todos los BPC's son solubles en aceites y solventes orgánicos. La degradación fotoquímica de los mismos puede ser una ruta para su eliminación del ambiente. Experimentos fotoquímicos conducidos bajo condiciones naturales simuladas

en un determinado número de clorobifenilos puros y preparaciones comerciales han demostrado reacciones de degradación tales como desclorinación y solvólisis [21].

Los bifenilos policlorados presentan una estabilidad química en un rango de temperatura 170 - 300 °C. Sufren descomposición química y son transformados a policlorodibenzo-p-dioxinas en un rango de temperatura de 400 a 1000 °C, siendo estos compuestos resultantes altamente tóxicos. Las dioxinas pueden ser encontradas como impurezas en los BPC's comerciales y constituyen una de las grandes desventajas de los bifenilos policlorados [21].

### Usos y toxicidad

Los bifenilos policlorados (BPC's) tuvieron gran uso en sistemas hidráulicos de alta presión, como aislantes para equipos eléctricos como transformadores (Figura 2), interruptores, condensadores y termostatos, como solventes clorados de pinturas, tintas y lacas y sistemas de transferencia de calor. Debido a sus propiedades físicas y químicas, estos compuestos se usaron en grandes cantidades a nivel industrial. Sin embargo, varias investigaciones encontraron que los BPC's tienen repercusiones ambientales para los seres vivos y el hombre mismo, ya que estos compuestos son altamente carcinógenos. Los BPC's son químicamente inertes, térmicamente estables y virtualmente no combustibles, esto hace que se tenga un estricto control de sus desechos [19]. Se ha demostrado que los BPC's pueden causar una variedad de efectos adversos a la salud humana. Entre los síntomas inmediatos que se reportan ante una exposición directa están: cloracné, cambios en la pigmentación de la piel, malestares gastrointestinales y trastornos en la reproducción. En el ambiente son bioacumulados por los organismos, lo cual favorece su biomagnificación a través de las cadenas tróficas. Los efectos sobre la reproducción afectan la dinámica poblacional de muchas especies de animales.



**Figura 2.** BPC en transformadores eléctricos [23].

Durante la década del 70 su uso fue prohibido. Sin embargo su alta persistencia a la degradación biológica y sus propiedades de liposolubilidad (lo que significa que tienen tendencia a concentrarse en los tejidos grasos de los seres vivos a lo largo de su vida), hicieron que en la actualidad se encuentren acumulados en el ambiente. A este hecho se suma la situación en algunos países, como Argentina, en los cuales todavía se usan transformadores eléctricos conteniendo BPC's [17].

### **2.3. Tratamiento de residuos que contienen BPC's**

El tratamiento de residuos de BPC puede realizarse por:

#### **2.3.1. Procesos no térmicos**

Los procesos no térmicos para la destrucción de BPC se pueden clasificar en físicos, químicos y biológicos con una gran variedad de tecnologías para cada uno de ellos. Estos procesos tienen como finalidad la destrucción y/o remoción eficiente (99,9999%) de BPC. Algunos de ellos se mencionan a continuación:

- Reducción química en fase gaseosa.
- Reducción empleando un metal alcalino (sodio disperso a baja temperatura o utilizando níquel como catalizador).

- Descomposición catalítica mediante bases (desclorinación catalítica en medio básico).
- Hidrodesclorinación catalítica.
- Método del terbutóxido de potasio.
- Reacción de desclorinación fotoquímica en combinación con reacción de desclorinación catalítica.
- Oxidación a baja temperatura.
- Ozonólisis con luz ultravioleta.
- Clorólisis
- Método electroquímico.
- Tratamiento con nanopartículas de hierro.
- Métodos biológicos o biorremediación.

### **2.3.2. Procesos térmicos**

Todas las tecnologías que conforman los procesos térmicos se basan en la reacción de oxidación a través de una combustión controlada. Bajo condiciones adecuadas de operación, algunos sistemas de destrucción cuentan con niveles de eficiencia de combustión de 99,99% y una eficiencia de destrucción y remoción de 99.9999% manteniendo los niveles permitidos para emisión de partículas y contaminantes orgánicos [22].

Algunas de las tecnologías para la incineración de BPC más empleadas son:

- Incinerador de inyección líquida
- Horno rotatorio
- Incinerador de Lecho fijo
- Incinerador de Lecho fluidizado

- Incinerador de calderas múltiples
- Arco de Plasma

## 2.4. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento emplea un catalizador lo cual ayuda a mejorar la calidad del crudo por medio de la remoción de azufre, nitrógeno, metales y también olefinas saturadas, bajo presión de hidrógeno. Hidrotratamiento es el término general para una serie de reacciones diferentes [23]. En la tabla 3, se presentan las principales reacciones que se llevan a cabo en las Unidades de Hidrotratamiento.

**Tabla 3.** Tipos de Hidrotratamiento [23].

<b>Proceso</b>	<b>Beneficio Primario</b>
Desmetalización	Remoción de metales: Vanadio, Níquel
Hidrocraqueo	Reducir el P.e, disminuyendo el peso molecular
Hidrodesnitrogenación	Remoción de Nitrógeno
Hidrodesoxigenación	Remoción de Oxígeno
Hidrodesulfuración	Remoción de Azufre
Hidrogenación	Saturar aromáticos
Hidroprocesamiento	Remoción de cantidades significativas de azufre y nitrógeno, disminuir el Punto de ebullición (P.e)

## 2.5. Hidrodesclorinación catalítica

La reacción de hidrodesclorinación consiste en la ruptura del enlace carbono-cloro de una molécula orgánica mediante el uso de hidrogeno, convirtiéndose los

compuestos orgánicos clorados en el compuesto orgánico correspondiente siendo el cloro eliminado como HCl, el cual se encuentra disociado en el caso de reacciones en medio acuoso, lo que provoca una acidez fácilmente neutralizable en el medio de reacción. Una reacción típica de hidrodeshlorinación puede representarse mediante la siguiente expresión:



En una reacción de hidrodeshlorinación tienen lugar las siguientes etapas:

- ✓ Disociación de la molécula de H<sub>2</sub>,
- ✓ Hidrogenólisis del heteroenlace C-Cl,
- ✓ Formación de los heteroenlaces H-C y H-Cl.

La hidrodeshlorinación catalítica se utiliza en la síntesis de numerosos productos, donde los compuestos clorados intervienen como intermedios de reacción, y en la transformación de subproductos obtenidos en determinados procesos en compuestos útiles para la síntesis de otros materiales.

Tradicionalmente, las reacciones de hidrodeshlorinación se han realizado en fase gaseosa con la finalidad de paliar el impacto negativo sobre el medio ambiente de la emisión de compuestos organoclorados, entre los que destacan el tetracloruro de carbono, el cloroformo y el diclorometano, que contribuyen al calentamiento global del planeta, a la formación del smog fotoquímico, y a la destrucción de la capa de ozono.

Aunque en menor extensión que en fase gaseosa, existe una tendencia creciente a estudiar la reacción de hidrodeshlorinación de compuestos alifáticos y aromáticos en fase líquida. La elección del disolvente es de gran importancia, ya que tiene influencia en la solubilidad de los reactivos y en el mecanismo de reacción.

Como aplicación medioambiental, la hidrodeshlorinación catalítica puede emplearse en el tratamiento de efluentes industriales o naturales contaminados que

contengan compuestos organoclorados [8]. Para que esta técnica sea aplicable, se debe disponer de un catalizador muy activo y resistente al envenenamiento por HCl, además de diseñar el equipo para que el aprovechamiento de hidrógeno sea máximo, evitando así el encarecimiento del proceso.

Aunque las reacciones de hidrodeshlorinación son exotérmicas, no ocurren en ausencia de catalizador, salvo a altas temperaturas y donde el mecanismo procede vía radicales libres. Esto se debe a que la molécula de hidrógeno es muy estable y necesita de un catalizador que la quimiabsorba y active [24].

#### Ventajas del proceso de Hidrodeshlorinación

Esta tecnología presenta las siguientes ventajas [24] frente a otras técnicas utilizadas para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos organoclorados:

- Las instalaciones son bastante sencillas, lo que permite la construcción de unidades compactas de tratamiento, cercanas a los lugares de producción de los residuos organoclorados, es decir, el tratamiento de los contaminantes *in situ*, evitándose así el transporte de los contaminantes de un lugar a otro.
- Es efectiva para la eliminación de cloro de una amplia variedad de compuestos clorados presentes en cualquier matriz: acuosa, orgánica o gaseosa.
- Se puede realizar bajo condiciones de presión y temperatura mucho más suaves, como temperatura ambiente y presión atmosférica, con lo cual se impide la deposición de materiales carbonosos sobre el catalizador. Además, los problemas de puntos locales de calentamiento en el catalizador son menos agudos.

- Es ambientalmente más amigable, ya que las condiciones de trabajo utilizadas impiden la formación de otros contaminantes como  $\text{CO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ , fosgeno, dioxinas y furanos, entre otros. Estas sustancias se caracterizan porque precisan de altas temperaturas y presencia de oxígeno para formarse, condiciones que no se presentan en la hidrodeshlorinación catalítica.
- Entre los productos de reacción se encuentran los hidrocarburos directamente reutilizables, dado que se pueden aprovechar por combustión o como materia prima.
- Se pueden utilizar otros donadores de hidrógeno diferentes al hidrógeno molecular, lo que hace el proceso menos peligroso, más económico y viable a nivel industrial.
- Las condiciones de reacción suaves utilizadas en los procesos de hidrodeshlorinación hacen que esta tecnología sea más económica y competitiva que otros métodos de degradación aplicados actualmente.

## **2.6. Catalizadores**

Los catalizadores más utilizados en la industria de hidrotreatmento (HDT) son de Mo soportados sobre alúmina con Ni y Co como promotor, los cuales son activos en su forma sulfurada. Durante los últimos años, dadas las drásticas restricciones ambientales, se ha buscado que estos catalizadores sean más activos y selectivos, lo cual implica que cumplan con una reducción drástica del contenido de azufre y aromáticos en los combustibles [25].

Los catalizadores empleados en las reacciones de hidrodeshlorinación suelen ser catalizadores sólidos, en cuya superficie se produce el contacto entre los reactivos presentes en el medio de reacción. Por este motivo, es deseable que el catalizador tenga una superficie muy desarrollada, caracterizada por una alta superficie con un tamaño de poro que permita el acceso a los reactivos [26].

### **2.6.1. Variables que afectan la actividad y selectividad del catalizador**

En las reacciones de hidrodeshlorinación se han examinado un elevado número de sistemas catalíticos, habiéndose encontrado diversas variables que pueden afectar la actividad y la selectividad de los catalizadores. Dichas variables pueden estar relacionadas con la síntesis o con la composición del catalizador. Entre los principales factores que influyen sobre la actividad del catalizador se encuentran el soporte catalítico, la fase activa y la dispersión metálica.

Entre ellas, el soporte catalítico determina en gran medida el grado de dispersión y estabilidad del metal con el que se impregna, mientras que la fase activa, que consiste en el agrupamiento químico de átomos, resulta clave en la actividad del catalizador. Entre los soportes más habituales se encuentran la  $\gamma$ -alúmina, la sílica y el carbón activado, y como fases activas destacan los metales nobles tales como platino, paladio o rodio [27].

#### **2.6.1.1. Soporte catalítico**

La selección de un soporte se basa en la búsqueda de una serie de características deseables: que sea inerte, estable en las condiciones de reacción, regenerable, que posea las propiedades mecánicas necesarias, que presente la forma física adecuada a la estructura del reactor, alta superficie, porosidad y la naturaleza

química necesaria para facilitar la dispersión de la fase activa, lo que permite obtener una gran superficie activa por unidad de masa de catalizador.

En las reacciones de hidrodeshlorinación se han empleado diferentes soportes entre los que destacan la  $\gamma$ -alúmina y el carbón activado. La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es el soporte más utilizado para aplicaciones medioambientales y uno de los materiales más versátiles, debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas, químicas y a su costo relativamente bajo. Se trata de un material anfótero del que existen distintos tipos con diferente área superficial, distribución de tamaño de poros, propiedades ácidas superficiales y estructura cristalina. Tras sufrir un proceso de precipitación y secado, es la calcinación a diferentes temperaturas la que determina la estructura cristalina final y las propiedades físicas y químicas de la alúmina. Los cambios que se producen en la alúmina monohidratada (bohemita) en función de la temperatura de calcinación en atmósfera de aire, dan lugar a una amplia variedad de estructuras. A 500 °C, la bohemita se transforma en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , empleada ampliamente como soporte catalítico por el desarrollo de una superficie específica que suele estar comprendida entre 100 y 200  $\text{m}^2/\text{g}$ . Por su parte, el carbón activo es un sólido orgánico con una superficie específica del orden de 500 a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las principales ventajas del uso de la alúmina como soporte en reacciones de hidrodeshlorinación, radican en la mejora de la estabilidad de los metales nobles utilizados como fase activa debido a las interacciones que se producen entre el metal y el soporte, su fuerza mecánica y su sistema interconectado de poros.

Por su parte, el carbón activado es un sólido orgánico con una superficie específica del orden de 500 a 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ . A continuación se describen las principales propiedades que presenta el carbón activado:

- la estructura del carbón es resistente a una acidez y basicidad medias,
- la estructura es estable incluso a altas temperaturas ,

- su estructura porosa proporciona una distribución de tamaño de poros adecuada para que se produzca la reacción,
- aunque el carbón es normalmente hidrófobo, su superficie química natural puede ser modificada para aumentar su carácter hidrófilo,
- la fase activa puede ser recuperada a partir de la combustión del soporte, lo que es importante cuando como fase activa se incorporan metales preciosos,
- el coste del soporte de carbón es normalmente menor que el de los otros soportes catalíticos habituales como la alúmina o la sílice.

En el caso del carbón activado, sus propiedades fisicoquímicas lo hacen prácticamente inerte al efecto del HCl formado durante la reacción. Sin embargo, es necesario un conocimiento del sólido en profundidad antes de utilizarlo como soporte para estas reacciones, ya que su capacidad de adsorción está directamente relacionada con su superficie, la distribución de poros y su composición superficial [8].

#### **2.6.1.2. Fase activa**

Además del soporte, la fase activa empleada es una de las variables más importantes del catalizador. Ésta consiste en el agrupamiento químico de átomos que son directamente responsables de la actividad catalítica. Como fases catalíticas activas se han empleado metales de transición y/o sus óxidos, sulfuros, carburos y nitruros, los cuales presentan una extraordinaria capacidad para catalizar reacciones químicas, fundamentalmente debido a la multiplicidad de estados electrónicos superficiales de baja energía, que fácilmente pueden dar o aceptar electrones en los procesos de formación o ruptura de enlaces en la superficie [26].

### 2.6.1.3. Dispersión metálica

Gran parte de los estudios realizados coinciden en que la actividad catalítica depende de la cantidad de metal expuesto, por lo que la dispersión metálica unida al tamaño de partícula de la fase activa se convierten en parámetros clave para el desarrollo de la reacción de hidrodeshlorinación. La pérdida de dispersión metálica se asocia con la desactivación del catalizador, aunque no existe un consenso acerca de si la reacción de hidrodeshlorinación es sensible o no a la estructura [8].

### 2.6.2. Tipos de catalizadores

#### Catalizadores comúnmente utilizados

Es bien sabido que los metales nobles poseen una elevada actividad en eliminación de compuestos orgánicos clorados por medio de la hidrodeshlorinación. Aunque la eficiencia de catalizadores basados en Pt, Pd, Rh en la hidrodeshlorinación de BPC ha sido comprobada, se ha encontrado que el Ni y el Co (metales de mucho menor costo) pueden ser activos también en esta reacción, aunque requieren de una mayor temperatura y presión de H<sub>2</sub> [28].

Catalizadores de NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados, iguales a los utilizados en las industrias para procesos de hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN) e hidrosodexigenación (HDO), han sido adoptados generalmente en estudios de HDCl de aromáticos clorados dando altos niveles de hidrodeshlorinación en condiciones relativamente suaves de funcionamiento (250 < T < 350°C y 50 < P<sub>H<sub>2</sub></sub> < 100 bar). Las principales ventajas de catalizadores NiMo son su bajo precio, la estabilidad y disponibilidad [9].

Hay algunos estudios que utilizan catalizadores sulfurados de Ni y Ni-Mo para el proceso de HDCI de BPC. Estos catalizadores resultan ser más resistentes a la desactivación por HCl en comparación con los catalizadores basados en metales nobles. Sin embargo, operan en condiciones más severas (250-350°C y alta presión de hidrógeno). Afortunadamente, el último requisito no genera ningún problema porque los catalizadores son comúnmente utilizados para tratamiento con hidrógeno en la industria petrolera. Cabe también destacar que la HDCI puede ser fácilmente adoptada por la industria debido a que otros procesos de hidrorefinación (hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación) están bien desarrollados y son ampliamente utilizados en las plantas de refinación [3].

#### Nuevos catalizadores: Carburos y nitruros

Los carburos y nitruros formados por la incorporación de carbono o nitrógeno a las redes cristalinas de los metales de transición para producir materiales con carácter metálico, poseen propiedades físicas y químicas únicas, tales como alto punto de fusión, dureza, conductividad eléctrica y resistencia a la corrosión, propiedades que los hacen ideales para ser utilizados en catálisis.

Esta clase de compuestos es catalíticamente activo para muchas reacciones de transferencia de hidrógeno, ya que los carburos se comportan como los metales de los grupos 8, 9 y 10, para la mayoría de las reacciones. Adicionalmente, poseen propiedades hidrogenantes similares a las de los metales nobles y tienen el potencial para ser utilizados como sus sustitutos, con la ventaja de presentar tolerancia al azufre cuando son usados frente a corrientes con alto contenido de este elemento. Particularmente, los carburos de molibdeno soportados en alúmina han sido usados para esas aplicaciones.

Los nitruros y carburos de Mo han sido usados en reacciones catalíticas como las de Fischer-Tropsch, reformación de metano, hidrogenólisis de *n*-butano,

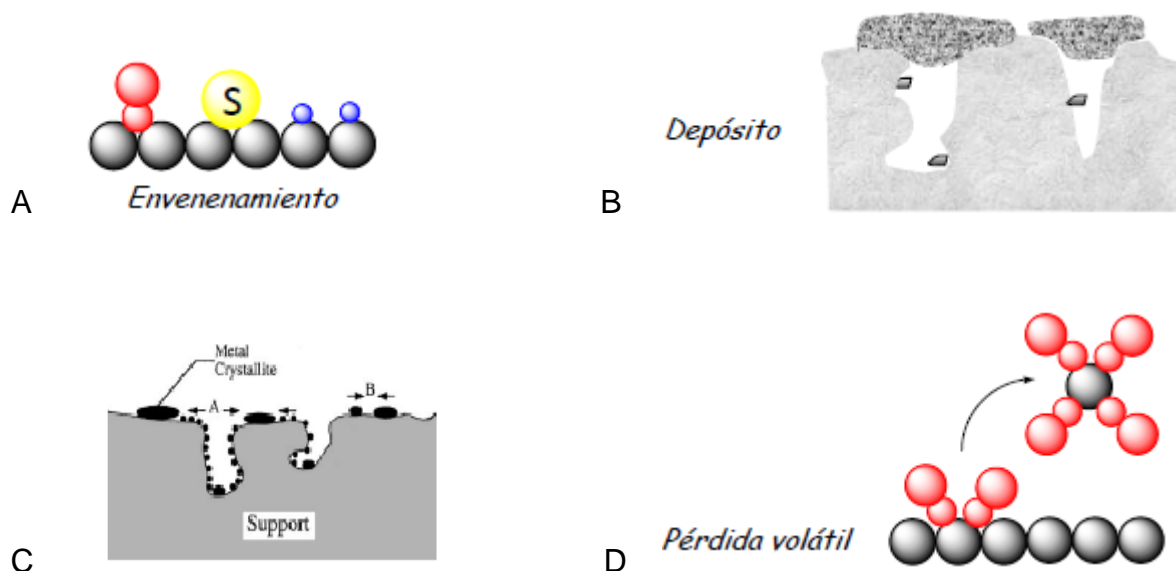
hidrodesnitrogenación e hidrodesulfuración. Se ha reportado que el  $\text{Mo}_2\text{C}$  es más activo que  $\text{Mo}_2\text{N}$  en la síntesis de amoníaco, sin dar información detallada acerca del carburo de molibdeno [12].

### **2.6.3. Desactivación de los catalizadores**

Las principales causas de desactivación son [29]:

- I. Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- II. Coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- III. Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).
- IV. Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.

En la Figura 3, se presentan las principales causas de desactivación de los catalizadores.



**Figura 3.** Causas de desactivación de los catalizadores: Envenenamiento (A), coquificación (B), sinterización (C) y pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador (D) [29].

En el caso específico de las reacciones de hidrodeshlorinación catalítica que se llevan a cabo en fase líquida, el HCl producido durante la reacción aumenta con el progreso de la reacción. Por lo tanto, muchos estudios atribuyen la desactivación del catalizador al envenenamiento de la superficie del mismo por la deposición de HCl. Esto se puede explicar por la habilidad del HCl para clorar los sitios metálicos activos y transformarlos en cloruros estables en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos disponibles para la conversión del organoclorado. Por lo tanto, el HCl y el organoclorado pueden competir por los mismos sitios activos del catalizador. Además, el medio corrosivo producido por el ácido clorhídrico puede degradar el catalizador (tanto el metal como el soporte), dependiendo especialmente de las propiedades ácido-base del soporte.

Una forma de disminuir el efecto negativo del HCl es incorporando una base al medio de reacción, la cual tiene como función evitar la desactivación del catalizador por

deposición del HCl en la superficie. Los hidróxidos que se han utilizado en este tipo de reacciones son NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH, RbOH, CsOH y LiOH.

La efectividad de la base depende de las entalpías de adsorción y su relación con el soporte y el organoclorado para una superficie cargada negativamente. Es importante notar, que no todas las bases utilizadas en las reacciones de hidrodeshalogenación son efectivas. Esto indica que el rol de la base no es solamente neutralizar el HCl. Algunos estudios sugieren que la base facilita la deshalogenación catalítica del compuesto clorado de alguna manera [24].

La cantidad de base adicionada es también un parámetro que se debe tener presente, ya que esta podría envenenar el catalizador por la deposición de la sal formada (por ejemplo, NaCl) en la superficie del mismo, bloqueando o taponando los poros del soporte e impidiendo el curso de la reacción de hidrodeshalogenación. La mayoría de las investigaciones reportan que la relación base adicionada/ácido clorhídrico liberado debe ser mayor a uno para neutralizar todo el HCl producido durante la reacción. Sin embargo, es primordial tener presente que una concentración de base muy alta no es conveniente, ya que un medio fuertemente alcalino también podría destruir los poros del soporte catalítico y disolver el metal soportado [24].

#### **2.6.4. Preparación y caracterización de los catalizadores**

Una vez seleccionado el soporte, el siguiente paso es la selección del método de preparación. Se tendrá en cuenta la facilidad del procedimiento a seguir, la homogeneidad del producto obtenido, su estabilidad y finalmente su reproducibilidad.

Los procesos de preparación de catalizadores soportados son los siguientes:

- a) Preparación e incorporación de la fase activa al soporte (precursor)
- b) Secado
- c) Activación
  - Calcinación
  - Reducción

La **IUPAC** clasifica los métodos de preparación de catalizadores en tres grandes grupos:

a) **Deposición:** consiste en la aplicación de un componente catalítico sobre un soporte producido separadamente.

b) **Precipitación:** se utiliza para producir conjuntamente precursores del soporte y del catalizador. Se habla de *coprecipitación* cuando los iones del componente activo y del soporte, que están en disolución, precipitan conjuntamente, generalmente como hidróxidos o como hidroxicarbonatos. Después de filtrar y secar, el sólido resultante es calcinado y reducido. En este método de preparación es importante que los iones del soporte y del componente activo estén perfectamente homogeneizados durante la etapa de precipitación, con el fin de conseguir una distribución homogénea de las partículas activas en el catalizador final.

El método de *precipitación-deposición* consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión o solución al soporte; tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea.

c) **Eliminación selectiva:** consiste en la reacción de un precursor con un reactante que disuelve selectivamente parte del precursor dejando el agente activo.

Dentro del primer grupo de métodos de preparación, “deposición”, existen diferentes métodos para la incorporación de la fase activa al soporte, pero los más utilizados cuando se parte de disoluciones de la sal a incorporar son: impregnación y adsorción en disolución.

El método de impregnación es el que se utiliza habitualmente en la industria para generar la fase activa en la superficie del soporte. Los precursores se incorporan al soporte por precipitación o cristalización sobre él, a partir de una disolución de la sal metálica, evaporando hasta eliminar completamente el disolvente. Dependiendo de la relación entre el volumen de la disolución del compuesto metálico y el volumen de poros del soporte, se habla de impregnación normal o por humedad incipiente. En este último tipo de impregnación, se emplea un soporte seco al que se añade un volumen de disolución del componente activo aproximadamente igual a su volumen de poros [30]. El método de impregnación por humedad incipiente se utiliza en aquellos casos en los que se pretende diseñar catalizadores con cargas metálicas elevadas. Sin embargo, este método conduce normalmente a una distribución muy amplia en el tamaño de partículas de la fase activa ya que el soporte se recubre del material activo de una forma poco homogénea y la dispersión que se consigue es baja [31].

#### Técnicas de caracterización de catalizadores:

El conocimiento de la composición global, superficial, estructural y morfológica del catalizador es esencial para su posterior aplicación, dado que su actividad será función de estas propiedades. En la Tabla 4 se resumen las distintas técnicas empleadas para la caracterización de los catalizadores junto con una descripción de la información que proporcionan [8].

**Tabla 4.** Técnicas de caracterización [8].

<b>Técnica</b>	<b>Información suministrada</b>
Adsorción-desorción de N <sub>2</sub>	Área específica, volumen de poros (mesoporosidad y microporosidad)
Espectrometría de masas de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-MS)	Contenido en fase activa de los catalizadores soportados sobre carbón activo
Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)	Contenido en fase activa de los catalizadores soportados sobre alúmina
Análisis químico elemental	Composición química elemental (C, H, N, S)
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Concentración y estado de oxidación de la fase activa en la superficie del catalizador
Desorción con temperatura programada de CO y CO <sub>2</sub> en atmósfera de N <sub>2</sub> (TPD)	Determinación de los grupos oxigenados en la superficie del catalizador
Reducción con temperatura programada (TPR)	Determinación del consumo y liberación de hidrógeno del Catalizador
Microscopía electrónica (SEM)	Espesor de la capa activa en los catalizadores soportados sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Microscopía electrónica (MET y STEM)	Distribución de la fase activa sobre el soporte y distribución del tamaño de partículas

A continuación se realizará una breve descripción de las técnicas de caracterización que se utilizarán en la metodología experimental.

➤ Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizar su porosidad. El procedimiento

más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K). Consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), en donde  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a 77 K. La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio viene dado por la diferencia entre la cantidad de gas introducida y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente, es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases. El volumen muerto se conoce con precisión por admisión de un gas cuya adsorción sea despreciable, como es el caso del helio. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se desgasifica para eliminar las especies fisisorbidas de la superficie de la misma.

El análisis de la forma de la isoterma (ramas de adsorción-desorción) da idea de la textura porosa, mientras que la superficie específica se determina por el método conocido como BET (**B**runauer, **E**mmett y **T**eller). Este método consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET (SBET) se puede deducir fácilmente según la ecuación (2):

$$S_{BET} = (V_m / 22414) \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Ec. (2)}$$

en donde:

$V_m$  : volumen de monocapa

$N_A$ : número de Avogadro ( $6.022 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol)

$\sigma$ : área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa

Para el caso del N<sub>2</sub> líquido, el valor de  $\sigma$  es de 0,162 nm<sup>2</sup> según la IUPAC. El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde:

P: presión de equilibrio

P<sub>0</sub>: presión de saturación del N<sub>2</sub> líquido a 77 K

V: volumen adsorbido

V<sub>m</sub>: volumen de la monocapa

C: constante relacionada con el calor de condensación y adsorción del adsorbato; cuanto mayor es el valor de C, más fuerte es la interacción adsorbente-adsorbato).

Si se tiene en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$  frente a  $P/P_0$  origina una línea recta según la ecuación (3). En esta recta, de la pendiente y la ordenada al origen se pueden calcular C y V<sub>m</sub>.

El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene entre  $(0.05 < P/P_0 < 0.3)$  aproximadamente, que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y además se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido [32].

➤ Análisis termogravimétrico

En el análisis termogravimétrico (TGA) se detectan variaciones de peso de una muestra al ser sometida a un tratamiento térmico frente al mismo patrón y suministra información acerca de la estabilidad térmica y de la composición de los materiales bajo estudio. Los cambios de masa con la temperatura pueden ser debidos a procesos como descomposición, sublimación, reducción, desorción, adsorción y vaporización [32].

➤ Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (MET-HR)

La Microscopia Electrónica de Alta Resolución se aplica a los trabajos que se basan en el uso de los efectos de contraste de fase. Los límites de resolución de la MET-HR son de al menos 0,45 nm [33].

Microscopia electrónica de transmisión (MET) analiza los electrones primarios que atraviesan la muestra y permite la inspección topográfica hasta escalas de decenas de nanómetros. En el modo de alta resolución (MET-HR) es posible, incluso, llegar a resoluciones de pocos Å, permitiendo la visualización de los planos atómicos que forman el material. Además de realizar imágenes de la morfología de las muestras, permite adquirir el patrón de difracción resultante de la interacción entre el haz de electrones y el material analizado en zonas de hasta pocos cientos de nanómetros de diámetro [34].

➤ Análisis químico elemental

Este microanálisis se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que transforma la muestra en productos de combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{SO}_2$ ) que mediante un gas portador (He) son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$  asegurando una

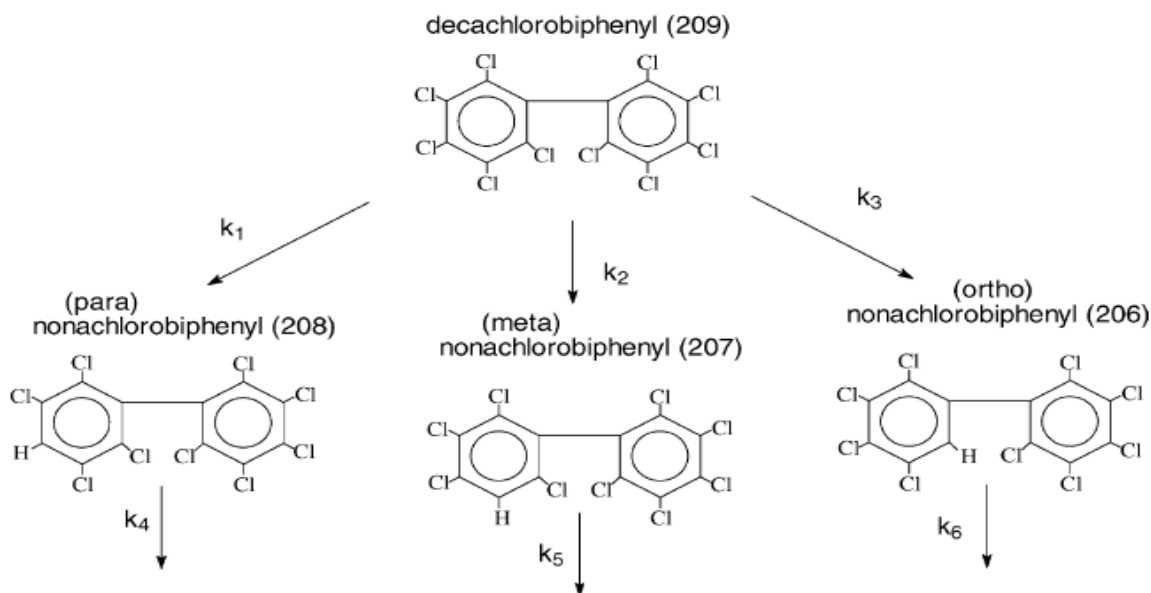
medición libre de interferencias y rápida, al realizarse al mismo tiempo que se está produciendo la combustión. Estos gases, posteriormente, son eliminados para poder medir el  $N_2$  por termoconductividad diferencial [8].

## 2.7. Estudios cinéticos en la reacción de HDCl

Existen pocos estudios en la literatura enfocados al estudio de la cinética de la reacción de hidrodeshlorinación de compuestos organoclorados, los cuales resultan esenciales para la aplicabilidad de este proceso a escala industrial [8].

La Hidrodeshlorinación catalítica (HDCl) del 2, 4, 4', 6-tetraclorobifenilo y 2, 3, 4, 5-tetraclorobifenilo se estudió en presencia de un catalizador sulfurado de NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Se observó que dos parámetros fueron predominantes en la determinación de la velocidad de sustitución del átomo de cloro: (i) la posición del átomo de cloro sustituido con respecto a el enlace fenilo (o, m o p), (ii) la naturaleza de los átomos unidos a los átomos de carbono adyacente al átomo de cloro sustituido [9].

El proceso de hidrodeshlorinación (HDCl) de decaclorobifenilo (el más clorado entre los bifenilos policlorados (BPC's)) promovido por un catalizador sulfurado de NiMo/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  se estudió en un reactor batch agitado a temperatura y presión constante utilizando hexadecano como medio de reacción. Niveles de temperatura de  $T = 250$  y  $300$  °C y presión de hidrogeno  $P_{H_2} = 20$  bar fueron probados. Se obtuvo que el proceso de HDCl se completó alrededor de 240 min a  $T = 250$  °C y en un tiempo menor a 60 min a  $T = 300$  °C. El análisis cinético se limitó a la cadena de reacción deca→nona→productos (Fig. 4). Los símbolos  $k_4$ ,  $k_5$  and  $k_6$  en la figura 4 son las constantes cinéticas de la reacción de consumo de los correspondientes nonaclorobifenilos [9].



**Figura 4.** Cadena de reacción deca  $\rightarrow$  nona  $\rightarrow$  productos. Los Números en paréntesis son Números Ballschmider para BPC's [9].

Un mecanismo de reacción electrofílica se ha asumido para el modelado de las reacciones de HDCl [9]. En esta hipótesis se espera que la sustitución de un átomo de cloro se lleve a cabo mediante la formación de un ion Arenio (carbocatión intermediario deslocalizado). La naturaleza electro-atractiva de los átomos de cloro determina, a través del efecto inductivo, la desestabilización de los iones intermedios e influye en la selectividad de las reacciones de HDCl.

Las constantes cinéticas de las reacciones de HDCl de decaclorobifenilos a nonaclorobifenilos han sido evaluadas [9]. Los resultados indican que: (i) el orden de velocidad de reacción es  $o < m < p$ , (ii) la velocidad de sustitución de un átomo de cloro en decaclorobifenilo es más rápida que la sustitución de un átomo de cloro en la misma "posición" en BPC menos clorados.

Gryglewicz y colaboradores [3], estudiaron el proceso de hidrodeshlorinación del 2,3-, 2,4- y 2,5-diclorobifenilos sobre un catalizador sulfurado de Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una presión de hidrógeno de 3 MPa. Variaron la temperatura de reacción del proceso catalítico de HDCl en el rango de 230-290 °C. El grado de HDCl de isómeros diclorobifenilos estaba en el rango de 82-93%. Para los catalizadores estudiados, el grado de conversión de isómeros diclorobifenilos varía en el orden de 2,4-BPC ~ 2,5-BPC > 2,3-BPC. El isómero 2,3-BPC es el más resistente a la desclorinación por el hecho de que todos los sustituyentes, entre ellos dos átomos de cloro y un anillo fenil están en la posición adyacente. Esto crea obstáculo estérico que resulta en una disminución de la velocidad de HDCl.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo General

Sintetizar, caracterizar y estudiar la reactividad hacia la HDCI de sistemas carburados de V-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 4.1. Reactivos

- Mezcla de Bifenilo Policlorado (49% de BPC y 51% en hexaclorobenceno) PDVSA
- Molibdato de Amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); Riedel de – Haën
- Alúmina; Rhöne-Poulenc (255 m<sup>2</sup>/g)
- Hidrógeno (H<sub>2</sub>), 99.99%, AGA gases
- Nitrógeno (N<sub>2</sub>), 99.99%, AGA gases
- Helio, AGA gases
- n-heptano 99%; Merck
- KOH 98%; Sigma-Aldrich
- CS<sub>2</sub> 99,9%; Sigma-Aldrich
- Gas licuado de petróleo; PDVSA-gas
- Monovanadato de Amonio, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 99%, MERCK.
- Agua Destilada (18 mΩ)
- Catalizador de Ni-Mo soportado en alúmina.

### 4.2. Equipos

- Cromatógrafo de gases, Hewlett Packard, Modelo 5890 equipado con una columna HP, columna de sílice fundida (15 m x 0,25 mm x 0,25 μm) y un detector FID.
- Equipo para la reacción de carburación (ver figura 5).
- Unidad de hidrotratamiento (utilizada para la reacción de HDCl, ver figura 6).

### 4.3. Procedimiento

#### 4.3.1. Síntesis de los catalizadores V–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carburados

##### ➤ Tratamiento de la alúmina

El soporte utilizado fue  $\gamma$ -alúmina (AE = 255 m<sup>2</sup>/g), ésta se trituró y tamizó hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado (entre 30- y 60 mesh). Se procedió a secar la alúmina en una estufa a 150°C por una noche y seguidamente se calcinó bajo aire en una mufla a 500°C por 12 horas.

##### ➤ Impregnación con Mo

El catalizador soportado de molibdeno (1% p/p Mo) se preparó por el método de adsorción en equilibrio con una  $\gamma$ -alúmina. Se prepararon los catalizadores colocando en contacto 20g de  $\gamma$ -alúmina con una solución de heptamolibdato de amonio (0,3971g) a 50 °C por 100 horas, en un equipo de reflujo convencional. Una vez culminadas las 100 horas se filtró la solución para separar el sólido, secándolo posteriormente en una estufa a 150 °C por 6 horas y calcinándolo a 500°C por 12 horas.

##### ➤ Impregnación con Vanadio

La impregnación con vanadio se realizó colocando alrededor de 5g del sólido preparado en el paso anterior (Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en un rotavaporador con una solución de vanadato de amonio, con un baño de agua a 70°C y vacío mecánico. El contenido metálico fue manejado de forma tal que se obtuvieran sólidos con relaciones atómicas V / (V + Mo) de 0; 0,25; 0,50; 0,75 y 1. Después se filtró por succión, y seguidamente se secó en estufa a 150°C por 6 horas y se calcinó en una mufla a 500°C por 12 horas.

### ➤ **Síntesis de los carburos**

Para la síntesis de los carburos se sometieron los precursores a Reducción de temperatura programada, utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta alcanzar una temperatura final de 750°C y manteniéndose a esa temperatura por 2h, bajo una mezcla de gas licuado de petróleo (90% en H<sub>2</sub>), posteriormente se procedió a enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se “pasivó” con N<sub>2</sub> (99.99%), por media hora. La configuración del sistema de reacción se muestra en la figura 5. Este montaje experimental consta de un mezclador de gases construido en vidrio al cual llegan dos corrientes gaseosas, una corriente constituida por los gases H<sub>2</sub> (previamente se le pasa trampas de humedad y oxígeno) y N<sub>2</sub> y otra corriente constituida por gas licuado de petróleo (principalmente propano). Antes de la entrada del reactor se encuentra un medidor de flujo másico para regular el flujo de alimentación que va a circular a través del reactor. Seguidamente se encuentra un reactor cerámico relleno con perlas de cerámica el cual es calentado a través de un horno eléctrico controlado mediante un programador de temperatura.

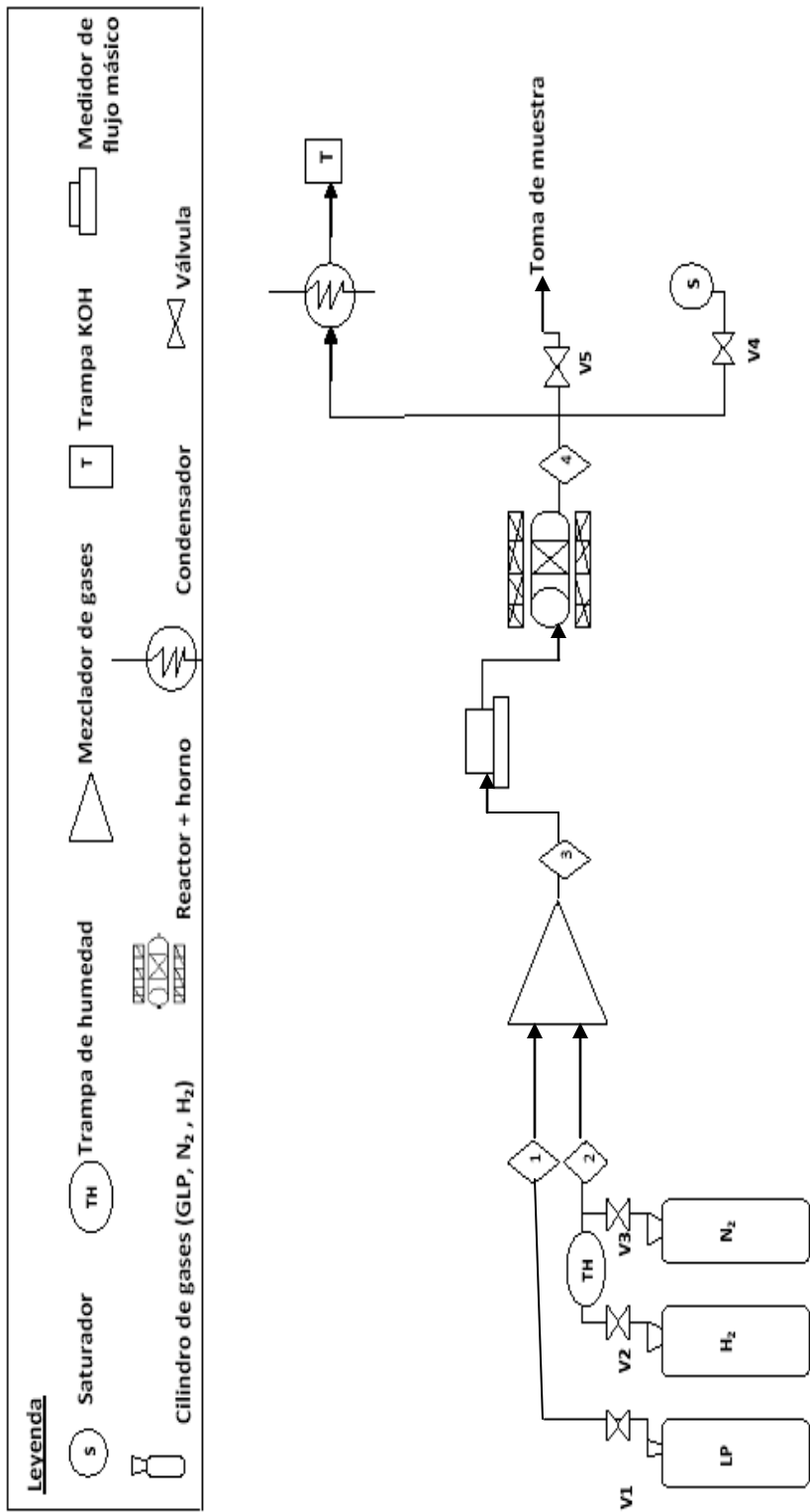


Figura 5. Configuración del sistema de reacción utilizado para la síntesis de los carburos

### 4.3.2. Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores se emplearon las técnicas de análisis químico, difracción de rayos X y adsorción de N<sub>2</sub> a 77K (B.E.T).

#### ➤ Área específica, análisis químico y difracción de rayos X

Las áreas específicas de los catalizadores se determinaron a partir de la realización de isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Se procedió a desgasificar todas las muestras a una temperatura de 200 °C previo a las medidas de absorción de N<sub>2</sub>. El valor de la superficie específica de los catalizadores se calculó a partir de los datos correspondientes a presiones relativas de 0,03 a 0,3 utilizando la ecuación de método Brunauer Emmet y Teller (B.E.T).

Para el análisis químico se determinaron las cantidades de V y Mo impregnadas mediante medidas de ICP-AES.

Las medidas de difracción de rayos X, se obtuvieron en un equipo Bruker modelo D-8 Advance (Siemens 5000) equipado con un ánodo de cobalto sin filtrar ( $\lambda=1790$  nm), con una velocidad de barrido de 1 °C/min y un voltaje 35 kV. Los análisis se realizaron entre 2 y 90 grados. El equipo está unido a una PC para la adquisición de la data empleando el software Diffract/AT.

### 4.3.3. Reactividad

#### ➤ Pre- sulfuración del catalizador y Reacción de Hidrodechlorinación Catalítica

El equipo experimental se diseñó para operar a altas presiones. Se procedió a cargar un reactor de lecho fijo con 0,3g de catalizador rellenando el resto con esferas

de cerámica y carborundum. Se realizaron dos pre-tratamientos sobre los catalizadores, reducción y sulfuración. El catalizador se pre-sulfuró empleando una mezcla sulfurante al 15 %  $\text{CS}_2$  en n-heptano y un flujo de  $\text{H}_2$  igual a 60 mL/min, a presión atmosférica y 350 °C por una hora. Para el proceso de reducción se empleó un flujo de hidrógeno, a presión atmosférica y 200°C por tres horas. Al concluir este paso se iniciaba la reacción de HDCI, haciendo pasar la solución con bifenilo policlorado (500ppm BPCs, 2%  $\text{CS}_2$  en n-heptano) y el hidrógeno a 45 mL/min, con una presión de 540 psi y 350 °C por cinco horas.

En el caso de la reacción con clorobenceno, se empleó una solución de clorobenceno (15% v/v, Clorobenceno, 2%  $\text{CS}_2$  en n-heptano) y se llevó a cabo a presión atmosférica y 250 °C.

Se captaron muestras gaseosas a la salida del reactor a través de una toma de muestra e inyectora, cada 60 minutos hasta cumplir las 5 h de reacción.

En la realización del blanco, el reactor se cargó solo con perlas cerámicas y se aplicaron las mismas condiciones de reacción.

En la figura 6 se muestra el diagrama de flujo de la unidad empleada.

➤ Descripción y funcionamiento de la unidad de Hidrotratamiento

En la figura 6 se muestra el diagrama de flujo del proceso para la reacción estudiada. El sistema tiene dos reservorios líquidos, donde se encuentran disoluciones de bifenilos policlorados y disulfuro de carbono que entran al sistema mediante la corriente 1, la cual es recirculada mediante una bomba de pistón de alta presión hasta que se obtiene el flujo másico requerido; estas disoluciones podrán circular hacia el reactor, abriendo la válvula V- 3. La corriente 2 permite la entrada de hidrógeno y nitrógeno a la unidad mediante el conjunto de válvulas agrupadas como

V-4, la presión de hidrógeno se regula mediante una electroválvula hasta que se alcancen las condiciones de presulfuración o reacción.

La corriente líquida (corriente 1) y la corriente gaseosa (corriente 2) se mezclan formando la corriente 3. En esta corriente se encuentra una válvula toma-muestra V-5. Esta corriente ingresa al reactor el cual se encuentra ubicado en un horno que lo cubre completamente, éste a su vez contiene en su lecho el catalizador. Por la parte inferior del reactor sale la corriente 4, seguidamente se encuentra una toma de muestra V-6, luego una válvula de seguridad que regula la presión automáticamente para prevenir cualquier sobrepresión a la salida del reactor y una válvula de desalojo de muestra V-7. La corriente 4 ingresa a una expansión y a su salida se encuentra un manómetro. La corriente 5 transporta los productos de reacción hasta una división de corriente donde una parte va a un burbujómetro y la otra hacia una trampa de KOH para neutralizar los gases producidos.

➤ Análisis de los productos de reacción

Los productos de reacción se identificaron por medio de un equipo HP 6890CG, equipado con una columna HP-5, columna de sílice fundida (15 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu\text{m}$ ) y un detector de ionización de llama (FID). El equipo se encuentra conectado a una computadora en la que se emplea el paquete de software HP CG ChemStation (A.07.01[682]) para la importación de los datos.

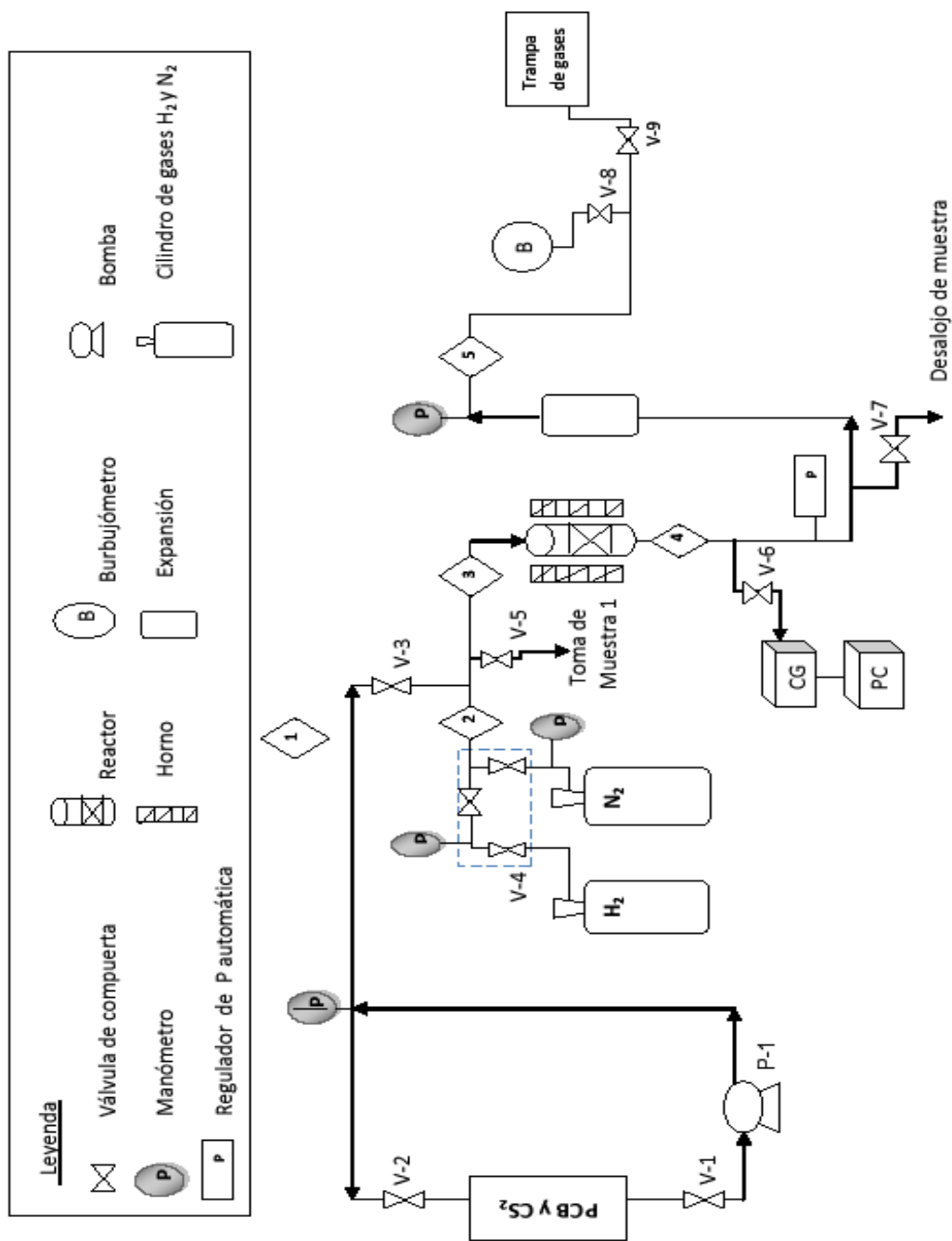


Figura 6. Diagrama de flujo para la reacción de HDCL y sulfuración

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Análisis de los Catalizadores

En el presente trabajo, los sólidos serán designados de acuerdo al siguiente acrónimo: X V-Mo, donde X representa el contenido nominal de vanadio presente en el catalizador. Para el caso de 0,5 V-Mo, se describe al sólido soportado sobre alúmina con un contenido de 0,5% de vanadio y 1% de molibdeno.

La caracterización de los catalizadores arrojó datos sobre sus áreas específicas, tamaños de poros, contenido metálico y especies presentes.

Los resultados del análisis químico para los elementos V y Mo se observan en la Tabla 5, expresados en %p/p. De la Tabla se desprende que los valores determinados son muy próximos a los valores nominales, a excepción del catalizador de vanadio (0,68%). En general, se puede indicar que el método de absorción en el equilibrio es eficiente para la síntesis de sólidos soportados, logrando una buena fijación del metal sobre la superficie del catalizador.

**Tabla 5.** Análisis químico elemental de los catalizadores.

Catalizador	%V	% Mo
Mo (1%)	-	0,89
0,25 V-Mo	0,19	0,90
0,50 V-Mo	0,44	0,82
0,75 V-Mo	0,76	0,88
V (1%)	0,68	-

De la literatura [35, 36] consultada, se indica que a valores bajos de concentración el vanadio se encuentra como monómeros aislados de VOx. Mientras que el molibdeno formaría especies tetraoxo [37]. En este sentido, Iglesia y colaboradores [38] reportaron un incremento en las velocidades de reacción cuando el óxido de vanadio soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenía polimolibdato. Este mejor desempeño fue adscrito a la formación de enlaces V–O–Mo. Mientras que posteriormente Banares y Khatib [39], proponen que estos catalizadores dependen del grado de recubrimiento de la alúmina, por debajo de la formación de una monocapa aparecen las especies, Mo–V–(Al)–O. En el presente trabajo, se emplearon concentraciones relativamente bajas, que ubican a los sólidos cerca del valor de formación de la monocapa.

En la Tabla 6 se muestran los resultados de las medidas de área específica de los catalizadores, exhibiéndose valores relativamente elevados debido al empleo de la  $\gamma$ -Alúmina, la cual posee un valor de 255 m<sup>2</sup>/g. Las áreas para los catalizadores calcinados a 500°C disminuyen de 208 a 193 m<sup>2</sup>/g con el incremento en el contenido de vanadio (Tabla 6), siendo notable la caída frente al vanadio soportado. Por ejemplo, para el sólido 0,75V-Mo, su valor es de 193 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, representando una disminución del 24%. Esto se debe principalmente a la penetración del componente activo en los poros del soporte durante la etapa de preparación, que a su vez, da como resultado una alta dispersión del componente activo sobre el soporte. La cantidad de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o MoO<sub>3</sub> necesarios para cubrir la superficie del soporte como una capa monomolecular puede estimarse a partir de cálculos estructurales [40]. La cobertura por la monocapa se define como la cantidad máxima de vanadio / molibdeno “amorfo” o bidimensional en contacto con el soporte. A partir de las longitudes de enlace M-O (M: Mo o V), la cobertura de monocapa de superficie se estima en 0,145% y 0,270 en peso por m<sup>2</sup> del soporte de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub>, respectivamente [41]. En realidad, la cantidad máxima de óxido de vanadio que se pueden formar en óxido de vanadio en dos dimensiones sobre la capa, es decir, la cobertura de monocapa, depende no sólo de la superficie de soporte, sino

también en la concentración de grupos hidroxilo reactivos superficiales, aparte de otras variables preparativas [42].

**Tabla 6.** Área específica

	<b>Precusores</b>	<b>Catalizadores carburados</b>
	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
V (1%)	247	125
Mo (1%)	208	213
0,25 V-Mo	210	124
0,50 V-Mo	192	125
0,75 V-Mo	193	99

Una vez carburados los sólidos, se observa que los valores de área obtenidos por el método BET, disminuyen prácticamente a la mitad del valor correspondiente al precursor (fases oxídicas). Estos resultados implican un aumento en el taponamiento de los poros del soporte por efecto de las especies carburadas o por carbón. A este respecto, Furinsky [43] obtuvo evidencia por medio de microscopía electrónica del taponamiento de los poros por efecto de las “fibras de carbón”. Así mismo, Wang y col. [44] determinaron un exceso de carbón durante la síntesis de los carburos de molibdeno empleando gas propano, muy similar a la metodología de síntesis, donde el propano es mayoritario en la composición del gas licuado de petróleo. A diferencia de gases más ligeros como el metano, el propano se puede descomponer en fracciones de hidrocarburos de menor peso molecular y que bajo las condiciones de reacción pueden formar especies de carbón polimérico responsables del taponamiento. Más aún, esto ha sido confirmado por microscopía electrónica de transmisión [43, 45, 46].

Por otro lado, es de notar que el carburo de molibdeno soportado no varía su valor de área después del proceso de carburización, un resultado similar fue obtenido por

Oyama [47]. Este resultado indicaría que los cristalitas de carburo de molibdeno estarían bien dispersos sobre el soporte.

Una de las mejores maneras de caracterizar un catalizador soportado es mediante la determinación de la dispersión y superficie específica del componente soportado catalíticamente activo. De hecho, la actividad de cualquier catalizador soportado depende del porcentaje de componente activo expuesto o a su dispersión en la superficie del soporte. La dispersión está normalmente controlada por la carga metálica, la naturaleza del soporte y el componente activo, así como el método de preparación. Para determinar la dispersión de los catalizadores metálicos e intersticiales (ej. carburos), el método más comúnmente utilizado y ampliamente aceptado es la quimisorción selectiva de gases como el hidrógeno y el monóxido de carbono [32]. Las medidas de quimisorción de hidrógeno fueron empleadas para titular el número de sitios de metales activos sobre los carburos soportados sobre alúmina. En la Tabla 7, se muestran los resultados correspondientes a la dispersión metálica (H/M; M = Mo y V). Bajo las condiciones experimentales empleadas en este estudio, el soporte parece adsorber una cantidad muy pequeña de hidrógeno, la cual se considera despreciable.

Al observar los resultados de la relación H/M, parece estar gobernada por el molibdeno, donde los sitios activos podrían estar asociados principalmente al Mo. Sin embargo, para el catalizador 0,75 V-Mo se observa un valor de dispersión más bajo. El cual podría ser asignado a un efecto geométrico o electrónico. El factor geométrico se define como el bloqueo de sitios activos en una superficie y por lo tanto disminuye el tamaño de sitio activo; el factor electrónico se refiere a la modificación de la configuración electrónica de los átomos de un metal inducida por sus interacciones con otro metal, con el soporte o las moléculas adsorbidas. Ambos factores difícilmente se pueden separar pero en ciertos casos puede predominar uno u otro.

**Tabla 7.** Dispersión metálica para los catalizadores carburados

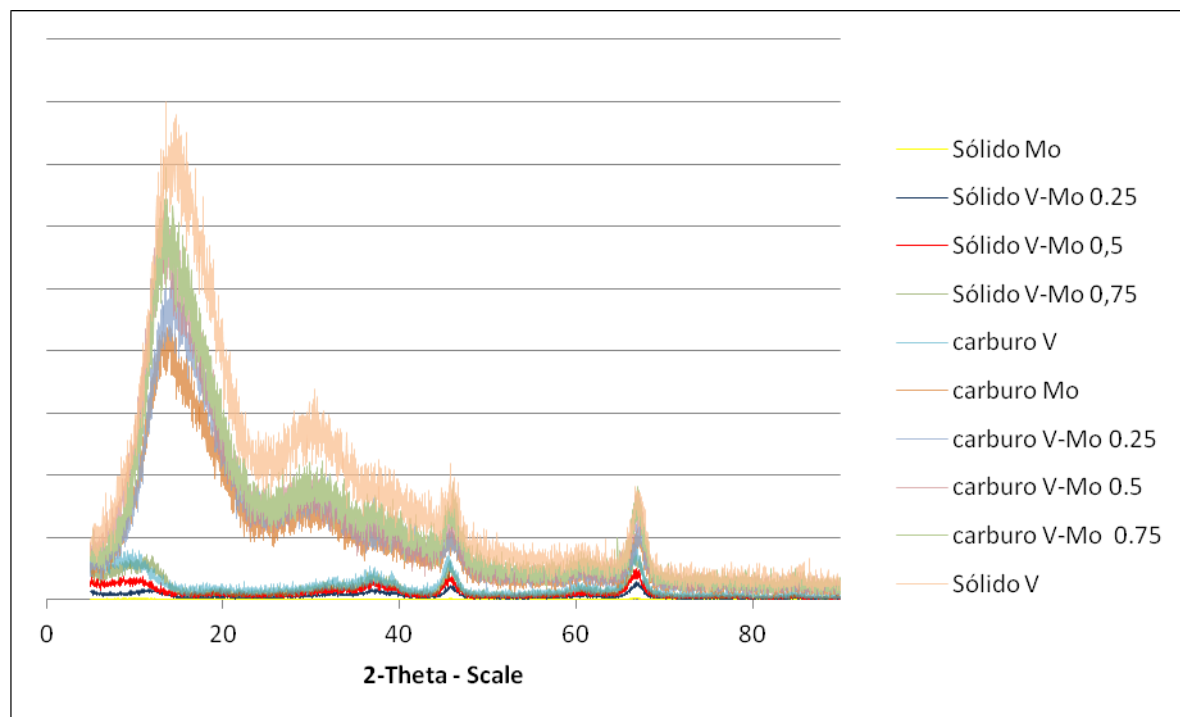
Catalizador	% Dispersión Metálica (H/M)
Alúmina	0
Mo (1%)	44
0,25 V-Mo	45
0,50 V-Mo	41
0,75 V-Mo	26
V (1%)	40

El valor obtenido para la dispersión del carburo de molibdeno soportado, es muy similar al hallado por Da Costa y col. [40], empleando XPS de materiales carburados. Estos autores determinaron la concentración de molibdeno reducido en superficie a 44% de Mo-cerovalente.

La difracción de rayos X se utilizó para conocer las fases cristalinas que están presentes en el catalizador. Los difractogramas de todos los sólidos sintetizados, independientemente del tratamiento al que fueron sometidos sólo exhiben las señales correspondientes a la gamma-alúmina. Según la ficha # 82-1468, el patrón de difracción de la  $\gamma$ -Alúmina presenta picos característicos a aproximadamente  $2\theta = 38^\circ$ ,  $44^\circ$  y  $67^\circ$ , lo cual coincide con los patrones de difracción obtenidos para los catalizadores aquí estudiados.

Los picos característicos de los carburos de vanadio y molibdeno no son evidentes porque los principales picos de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  se solapan en el intervalo  $2\theta$ . Es sólo a un contenido de metal alto que algunos picos quedarían claramente definidos, no siendo el caso.

Lo anterior significa que las partículas de las fases oxidadas y carburadas se encontraban bien dispersas sobre el soporte.



**Figura 7.** Difracción de rayos X de los precursores y catalizadores carburados sin utilizar

## 5.2. Reacciones

Para el estudio la reactividad, se realizaron una serie de corridas experimentales de hidrodclorinación de clorobenceno y bifenilos policlorados (Aroclor 1260) para cada uno de los catalizadores sintetizados.

### 5.2.1. Hidrodesclorinación de Clorobenceno

A fin de comprender el mecanismo superficial de reacción se realizaron dos pre-tratamientos sobre los catalizadores, reducción y sulfuración. Para el proceso de sulfuración se empleó una mezcla sulfurante de 15 %  $\text{CS}_2$  en n-heptano y un flujo de hidrógeno, a presión atmosférica y  $350^\circ\text{C}$  por una hora, mientras que para el proceso de reducción se empleó un flujo de hidrógeno, a presión atmosférica y  $200^\circ\text{C}$  por tres horas. En el proceso de reducción con hidrógeno, la fase activa precursora de los

catalizadores es activada por medio de un tratamiento que genera sitios activos por pérdida de oxígeno, mientras que en el proceso de sulfuración, la fase precursora es transformada en la fase sulfurada activada empleando compuestos sulfurados, como  $\text{CS}_2$  en presencia de hidrógeno. En las figuras 8-13, se muestran los resultados correspondientes a las conversiones de los catalizadores carburados, reducidos y sulfurados.

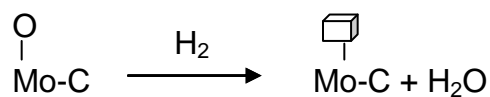
En el caso específico de los catalizadores sulfurados, la conversión va aumentando hasta llegar a un valor máximo y de ahí disminuyen. Estos comportamientos indican que con el tiempo de reacción se forma una nueva fase superficial activa, que luego se desactivaría por envenenamiento del catalizador.

Estos resultados podrían explicarse por la incorporación de azufre a la especie carburada durante el tiempo de reacción para formar una nueva fase catalítica. A este respecto, Kelty y col. [49] obtuvieron evidencias por medio de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de la formación de carbono sobre la superficie de sulfuro de molibdeno,  $\text{MoS}_2$ . Bajo condiciones de hidrotratamiento determinaron que se carburaba, generando una especie  $\text{MoS}_x\text{C}_y$ , donde el exceso de azufre era sustituido por el carbono. Los patrones de difracción de rayos X no mostraron cambios después de la incorporación del carbono. No obstante, ninguna fase separada de carburo fue observada, indicando que una estructura del tipo  $\text{MoS}_2$  se mantiene después de este tratamiento. Sólo se encontraron cambios sutiles en la textura causados por la incorporación del carbono. Por medio de espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS) demostraron que el carbono incorporado era similar a una fase tipo carburo y no a una fase de grafito. En este sentido, Chianelli y Pecoraro [50,51] encontraron que durante la desulfuración de dibenzotiofeno, un catalizador de  $\text{RuS}_2$  se convierte a la fase catalíticamente activa,  $\text{RuS}_x\text{C}_y$ . Inicialmente, el catalizador era rico en azufre, con una composición  $\text{RuS}_{2+z}$ , siendo  $z$  el exceso de sulfuro en el catalizador. Luego de la desulfuración se convierte a la fase catalítica  $\text{RuS}_x\text{C}_y$  (con  $x+y=2+z$ ) bajo

las condiciones de reacción, demostrando que el exceso de azufre era sustituido por carbono.

En este caso, se incorpora azufre a la estructura del carburo. En este sentido, Schwartz y col. [52] estudiaron la interacción entre el azufre y carbono a partir de carburos de metales de transición en contacto con moléculas que contienen azufre. Emplearon catalizadores de  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{NbMo}_2\text{-O-C}$ , y  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ . La similitud entre los catalizadores carburados y los sulfurados demostró que una fase activa del tipo sulfocarburo se forma durante las condiciones de reacción. Así mismo, usando fotoemisión de alta resolución y desorción térmica, Rodríguez y col. [53, 54] observaron la formación de la fase catalítica  $\text{MoS}_x\text{C}_y$  al colocar en contacto carburos de molibdeno con moléculas que contienen azufre. Concluyeron que el carbono participaba directamente en las reacciones de desulfuración, en lugar de ser un simple espectador.

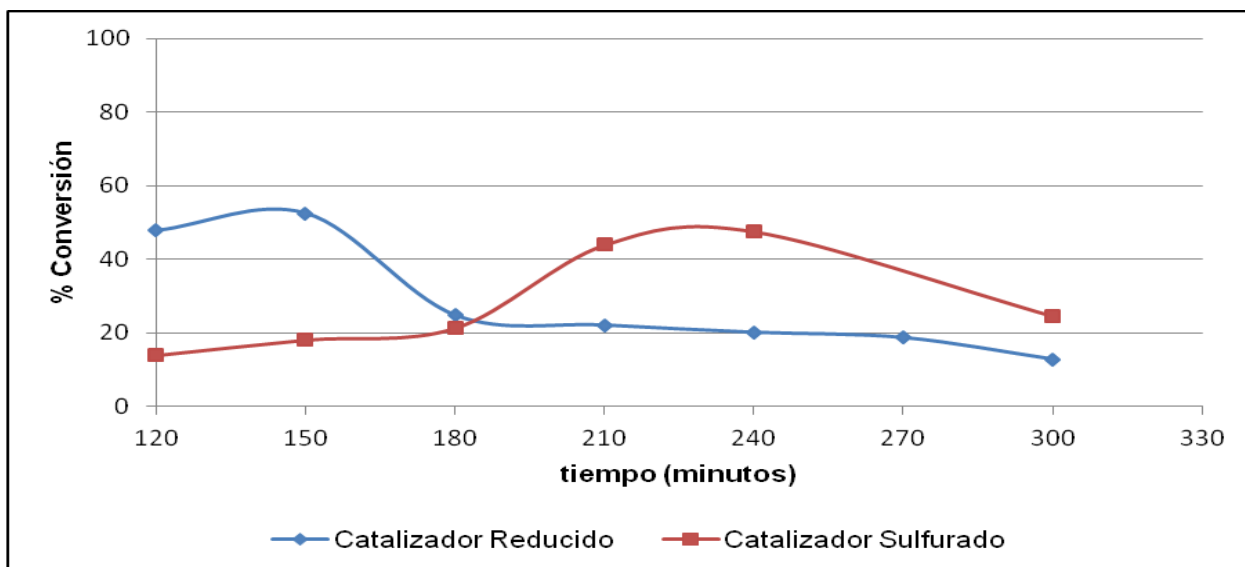
Por otro lado, en los catalizadores reducidos la conversión disminuye en función del tiempo. Este resultado se puede explicar tomando en cuenta el mecanismo de reacción propuesto por Furimsky [43], donde el oxígeno incorporado al carburo durante la pasivación es eliminado al reducir ( $\text{H}_2$ ) generando de esta manera vacancias aniónicas, tal como se muestra en el esquema.



, donde  $\square$  representa las vacancias. Dichas vacancias serían ocupadas por el hidrógeno durante las condiciones de reacción. Debido a que el enlace Mo-H es débil (lábil), el hidrógeno puede transferirse desde la superficie a la molécula reactante [48]. La fase activa lograda durante el tratamiento de reducción con hidrógeno se desactiva por envenenamiento del catalizador producto del HCl formado o por deposición de coque en la superficie del catalizador. Esto origina un bloqueo de los sitios activos del

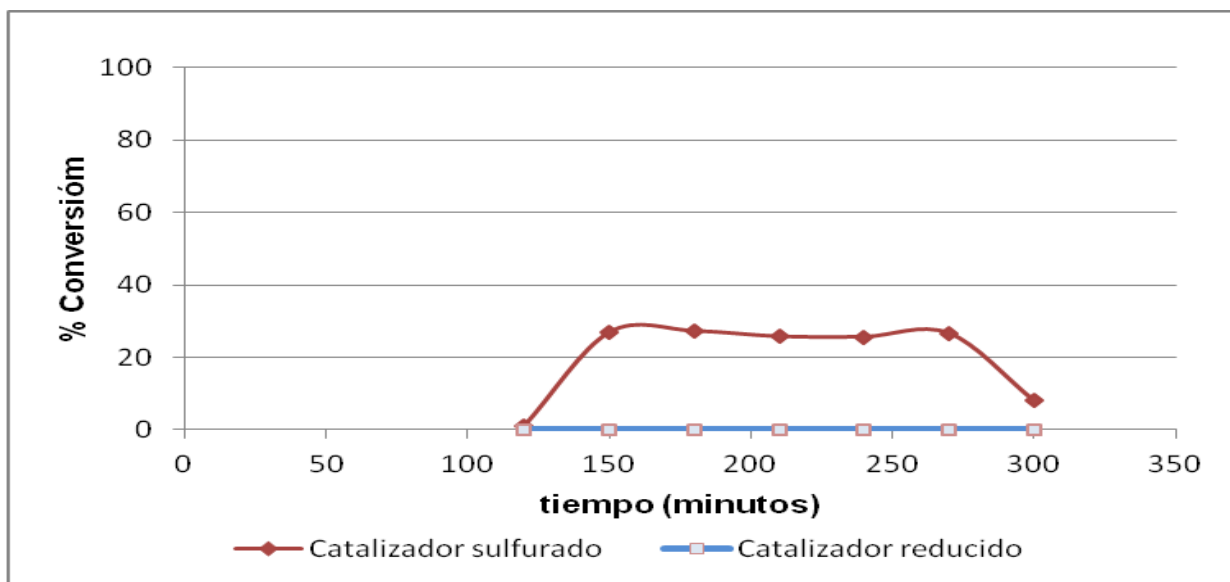
catalizador y, por ende, un menor número de moléculas del reactante pueden ser procesadas, disminuyendo de esta forma la actividad de los catalizadores.

En la figura 8, se muestra el comportamiento catalítico del carburo de vanadio reducido y sulfurado en función del tiempo de reacción. En el caso específico del catalizador sulfurado, la conversión va aumentando hasta llegar a un valor máximo y de ahí disminuye. La progresiva activación del catalizador con el tiempo de reacción puede estar relacionada con la sulfuración de la superficie del carburo durante la reacción debido al azufre contenido en la molécula de dimetilsulfuro. Este comportamiento indica que con el tiempo de reacción se forma una nueva fase superficial activa, que luego se desactivaría por el envenenamiento del catalizador. Un resultado similar fue obtenido por Schwartz y col. [52], donde determinaron una especie del tipo sulfurcarburo bajo condiciones de reacción de HDS. La desactivación se puede explicar en este caso por la habilidad del HCl producido durante la reacción para atacar los sitios metálicos activos y transformarlos en “cloruros” estables en la superficie del catalizador, bloqueando los sitios activos disponibles para la conversión del clorobenceno. Para el carburo de vanadio reducido, la conversión disminuye en función del tiempo de reacción. Este comportamiento implica que la fase activa lograda durante el tratamiento de reducción se desactiva por envenenamiento de la superficie del catalizador. A este respecto, Furimsky encontró que la pérdida del hidrógeno superficial activo debido a su migración a la sub-superficie es, al menos parcialmente responsable de la disminución de la actividad en reacciones de hidrotratamiento.



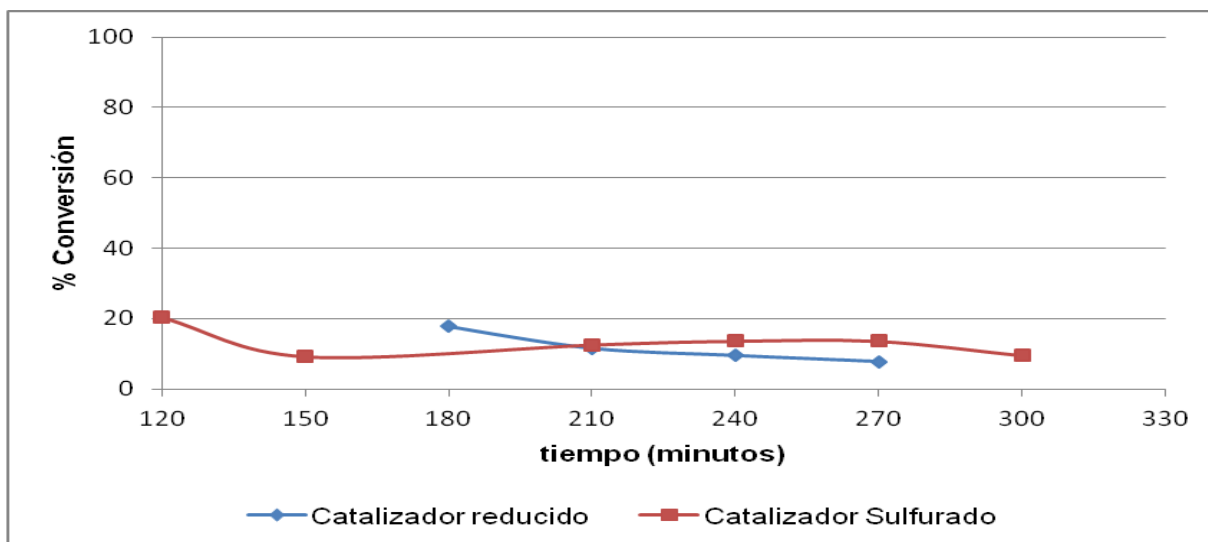
**Figura 8.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador monometálico de vanadio en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno

En la figura 9, se muestra el comportamiento catalítico del catalizador 0,25 reducido y sulfurado en función del tiempo de reacción. En el caso específico del catalizador sulfurado, se observa un comportamiento en el cual el catalizador se activa permaneciendo estable durante casi 2 horas de reacción y seguidamente se desactiva. Tal como se observó en el carburo de vanadio, este resultado indicaría que se formó una fase superficial activa por la incorporación de azufre a la estructura del carburo que luego se desactiva por envenenamiento del catalizador. Para el catalizador reducido, no se observó conversión en función del tiempo de reacción.



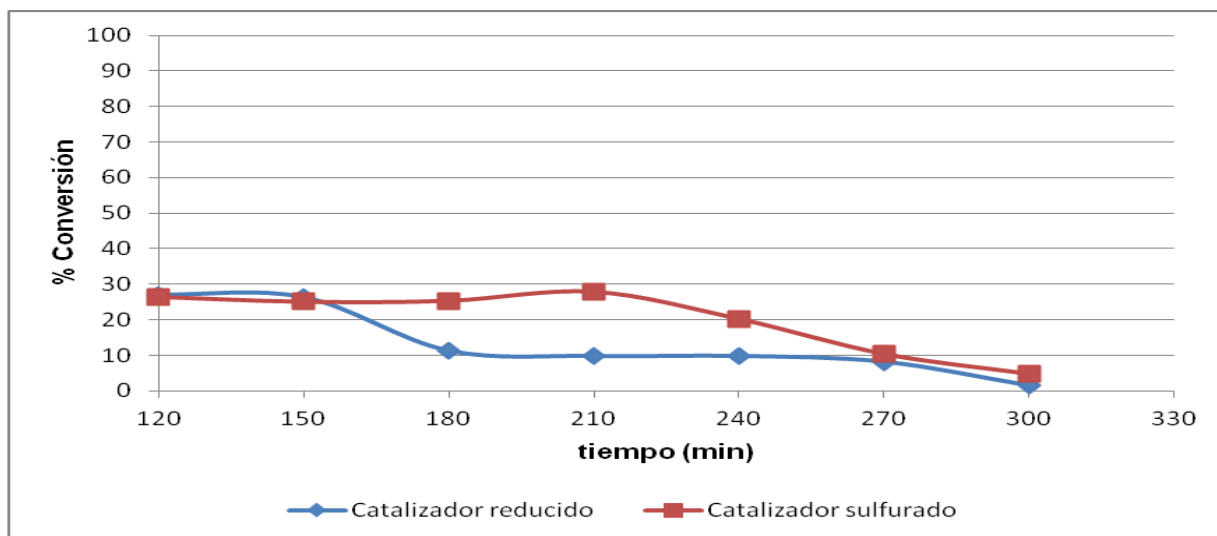
**Figura 9.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,25 en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno

La conversión de catalizador 0,5 reducido (figura 10) disminuye progresivamente en función del tiempo de reacción. Este comportamiento indica el catalizador se desactiva producto del HCl formado o por deposición de coque en la superficie del catalizador, lo que hace que disminuya la cantidad de sitios activos disponibles. Para el catalizador sulfurado, se observó una disminución inicial de la actividad seguido de un ligero aumento permaneciendo constante alrededor de 13%. Se demuestra nuevamente que al sulfurar se incorpora azufre a la estructura del carburo formando de esta manera una nueva fase superficial activa que contiene carburo y azufre.



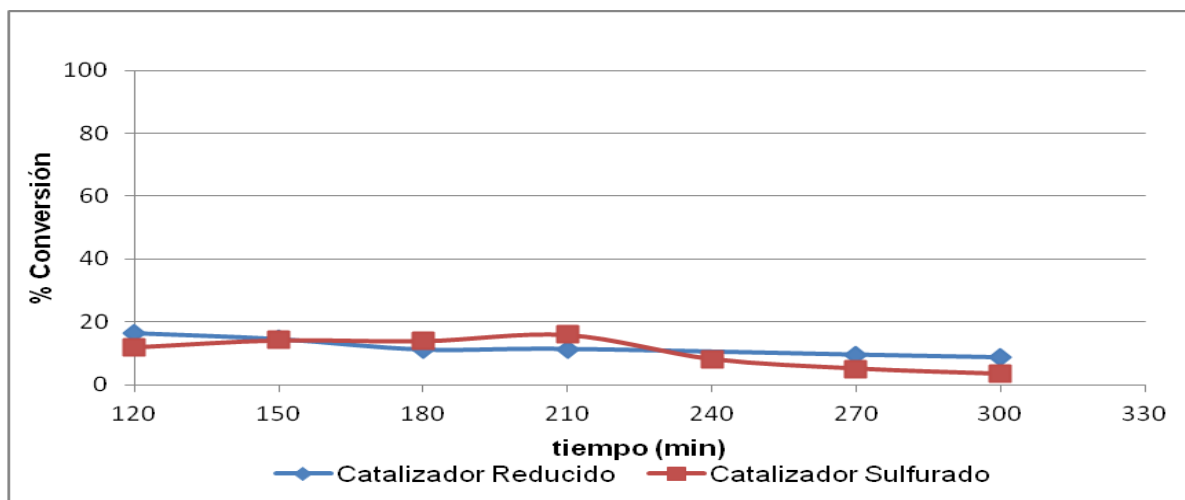
**Figura 10.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,5 en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno

En la figura 11, se muestra la actividad del catalizador 0,75 sulfurado y reducido. Al igual que en los casos anteriores, la conversión para el catalizador reducido disminuye en función del tiempo de reacción, demostrando que la fase activa lograda durante el tratamiento de reducción con hidrógeno se desactiva por envenenamiento de la superficie del catalizador. Mientras, para el catalizador sulfurado, la conversión permanece constante hasta los 210 minutos y de ahí disminuye. Este comportamiento implica la formación de una fase superficial activa por incorporación de azufre a la estructura del carburo y su posterior desactivación por envenenamiento de la superficie.



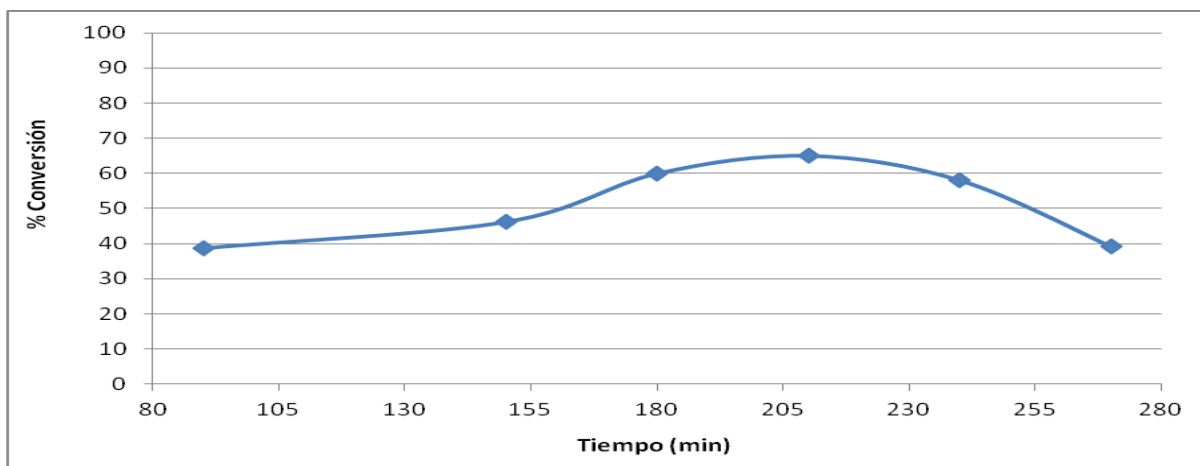
**Figura 11.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,75 en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno

La actividad del catalizador monometálico de molibdeno se muestra en la figura 12, indicando que para el caso reducido la conversión disminuye levemente. Este hecho, como se dijo anteriormente, puede atribuirse a la desactivación del catalizador por efecto del HCl formado. Cuando se sulfura se observa un aumento poco pronunciado de la conversión hasta alcanzar un valor máximo y de ahí disminuye. Este comportamiento se puede explicar por la sulfuración de la superficie del carburo de molibdeno durante las condiciones de reacción, formando la fase superficial activa por incorporación de azufre a la estructura del carburo de molibdeno.



**Figura 12.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador monometálico de Molibdeno en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno

Se obtuvo una conversión del 65% para el catalizador de referencia NiMo sulfurado. Se observó que la conversión va aumentando hasta llegar a un valor máximo y de ahí disminuye. Este resultado indica que los catalizadores NiMo son activos en las reacciones de HDCI bajo su forma sulfurada. Presentan ventajas como bajo precio, estabilidad, disponibilidad, duración y resultan ser más resistentes a la desactivación por HCl en comparación con los catalizadores basados en metales nobles [9].



**Figura 13.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador NiMo en la reacción de Hidrodesclorinación de Clorobenceno

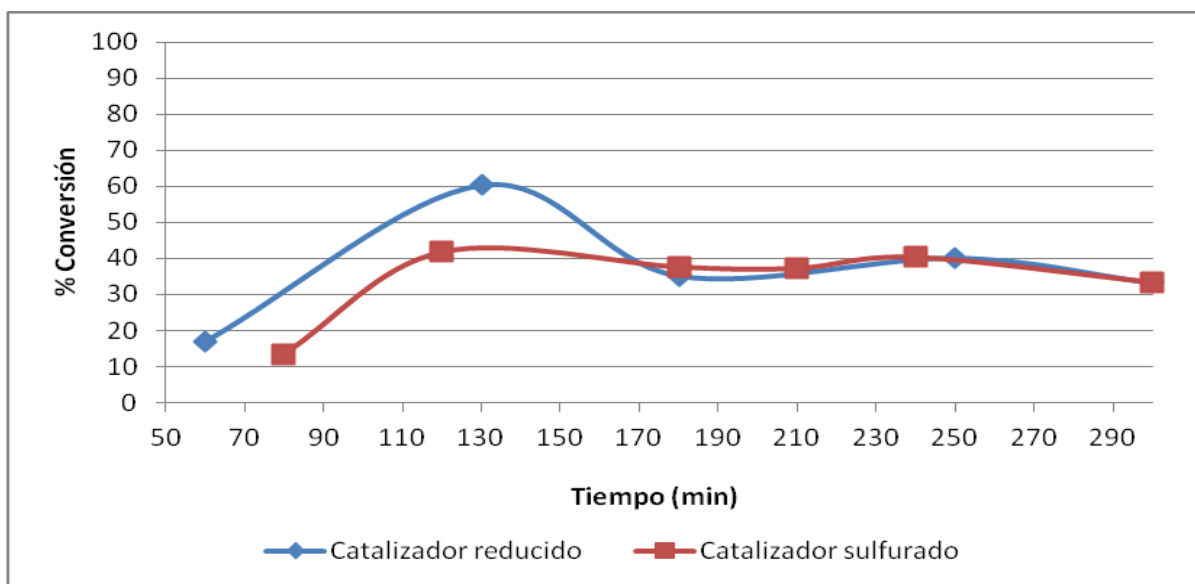
### 5.2.2. Hidrodesclorinación de Bifenilos Policlorados

De los catalizadores estudiados en la reacción con clorobenceno, el carburo de vanadio monometálico fue el más activo. Tomando en cuenta este comportamiento se trabajó con este catalizador en la reacción con bifenilo policlorado.

Para las reacciones de hidrodesclorinación de bifenilos policlorados, se lograron conversiones alrededor del 40%, para el catalizador monometálico de vanadio reducido y sulfurado (figura14), comprobando la eficiencia de los catalizadores carburados sintetizados en este tipo de reacciones. De nuestros resultados se observó como productos de reacción benceno y ciclohexano.

Para el caso específico del catalizador reducido la conversión aumenta debido a la fase activa formada y se estabiliza alrededor de 170 minutos. El comportamiento se puede explicar tomando en cuenta el mecanismo de activación propuesto por Furimsky [48], donde las vacancias aniónicas que se generan en la reducción serían ocupadas por el hidrógeno y transferidas desde la superficie a las moléculas reactante. El catalizador sulfurado aumenta su actividad en función del tiempo de reacción y alcanza

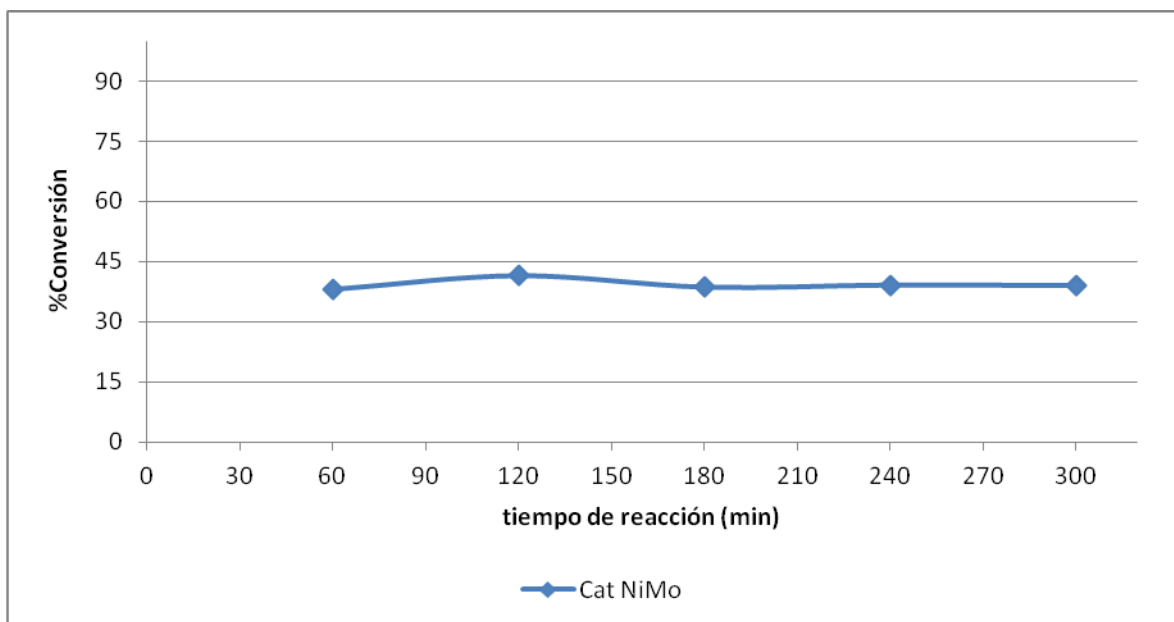
el estado estacionario alrededor de 120 minutos. Este comportamiento indica que ocurre una transformación gradual de la fase carburo por incorporación de azufre, permitiendo la formación de una nueva fase superficial activa. A este respecto, Rodríguez y col. [38] observaron la formación de la fase catalítica  $\text{MoS}_x\text{C}_y$  al colocar en contacto carburos de molibdeno con moléculas que contienen azufre.



**Figura 14.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador monometálico de Vanadio Reducido y Sulfurado en la reacción de Hidrodesclorinación de BPC

Para el catalizador NiMo empleado como referencia, se obtuvo una conversión en función del tiempo de aproximadamente 38%. Dicho comportamiento mostró que éste tipo de catalizadores resultan ser resistentes a la desactivación por HCl.

Al comparar la actividad del catalizador monometálico de vanadio con el catalizador NiMo (figura 15), se puede observar que el mismo es eficiente para llevar a cabo la reacción de deshalogenación de compuestos organoclorados; demostrando que el proceso de hidrodesclorinación es la alternativa más sencilla para la eliminación de los BPCs.



**Figura 15.** Conversión en función del tiempo de reacción para el catalizador NiMo en la reacción de Hidrodesclorinación de BPC

## 6. CONCLUSIONES

Los carburos de metales de transición, al ser sulfurados, forman especies activas sulfurcarbурadas por incorporación de azufre a la estructura del carburo, mientras que en el proceso de reducción con hidrógeno, la fase activa precursora de los catalizadores es activada por medio de un tratamiento que genera sitios activos (vacancias aniónicas) por pérdida de oxígeno. Dichas vacancias serian ocupadas por el hidrógeno durante las condiciones de reacción.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Peiró, A, Nuevas aportaciones al desarrollo de metodologías en química verde, Barcelona, España, (2003). [www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net). Página consultada: Marzo (2010).
- [2]. B.V. Padilla, S. F. Díez, G.S. Ordóñez, Tratamiento de Efluentes Acuosos Contaminados con Compuestos Organoclorados., Ingeniería del Agua, Vol. 12, No. 4, (2005), 361.
- [3]. G. Gryglewicz, F. Gioia, M. Stolarski, S. Gryglewicz, A. Klijanienko, W. Piechocki, S. Hoste, I. Van Driessche, R. Carleer, J. Yperman. Chemosphere 62. (2006). 135.
- [4]. G. C. Bond; "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications"; 2º Ed. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [5]. T. N. Kalnes, R. B. James, Environmental Progress, 7, (1988), 185.
- [6]. P. F. Van de Oosterkamp, L.J.M.J. Blomen, H.J. ten Doesschate, A.S. Laghate, R. Schaaf. Proceedings of the UNIDO Workshop of Hazardous Materials/Waste Management Vienna, Austria, June 1987.
- [7]. D.W. Brinkmann, J.R. Dickson, D. Wilkinson, Environ. Sci. Technol. 29, (1995), 87.
- [8]. E. Díaz, Tratamiento de Aguas Mediante HCl. Eliminación de 4-clorofenol, España. [http://digitool-uam.greendata.es//exlibris/dtl/d3\\_1/apache\\_media/27815.pdf](http://digitool-uam.greendata.es//exlibris/dtl/d3_1/apache_media/27815.pdf) Página consultada: Septiembre (2010).
- [9]. F. Murena, F. Gioia, Appl. Catal. B: Environ. 38, (2002), 39.

[10]. Marjorie La Rosa, Hidrodesclorinación catalítica de Bifenilo policlorados de aceites dieléctricos bajo condiciones de hidrotreatmento convencional, Tesis de Grado, Universidad Central de Venezuela, 2005.

[11]. P. Betancourt, M. La Rosa, J. Verenzuela, K. Pérez, M. Minichini, R. Del Toro, V. González, J. Brito, Efecto promotor e inhibidor del H<sub>2</sub>S en la Hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados, Simposio iberoamericano de Catálisis, 2008, 500.

[12]. K. Pérez, Estudio de la desactivación catalítica durante la hidrodesclorinación de bifenilos policlorados a presión atmosférica, Tesis de Grado, UCV, 2007.

[13]. M. Minichini, P. Betancourt, y colaboradores. "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.

[14]. E. Rivas, "Desclorinación catalítica de bifenilos policlorados empleando catalizadores soportados a base de vanadio". Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. (2008).

[15]. E. García, Y. González y colaboradores. Síntesis de catalizadores a base de nitruros y carburos de Nb y Mo para la hidrosulfuración de tiofeno. Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela, V. 24, No 1, 2009.

[16]. M. Morgado, A. García, P. Betancourt, C. Rojas, N. Díaz, Síntesis y caracterización de carburos de Ni-V. Caracas, Venezuela, (2009). [http://www.ciasem2009.com.ar/upload\\_extended/ea527422\\_\\_userid-280.pdf](http://www.ciasem2009.com.ar/upload_extended/ea527422__userid-280.pdf). Página consultada: Septiembre (2010).

[17]. W. D. Di Marzio, V. Vitale, V. Sacha, Desarrollo tecnológico para la biodegradación de BPC en suelos y barros industriales contaminados, Buenos Aires, Argentina. <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/aidis12/bifenilos.pdf>. Página consultada: Septiembre (2010).

[18]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Bifenilos\\_policlorados](http://es.wikipedia.org/wiki/Bifenilos_policlorados). Página consultada: Octubre (2010).

[19]. R. Benitez, Estudio de las propiedades catalíticas del Pd en la hidrogenación selectiva de Fenilacetileno y en la Hidrodesclorinación catalítica de Hidrocarburos. Tesis para obtener el grado de: Doctor en ciencia. México, 1999.

[20]. Environmental Protection Agency, 2008. Página consultada: Octubre (2010). <http://www.epa.gov/osw/hazard/tsd/pcbs/pubs/aroclor.htm>

[21]. I.A.R.C.; Monographies on the Evaluation of the Carcinogenesis of Chemicals to Human, 18, (1978), 43.

[22]. Pérez, Jorge. Boletín electrónico informativo sobre productos y residuos químicos, Perú. [www.unmsm.edu.pe/quimica/website/pdf/boletines/BOLETIN\\_27.pdf](http://www.unmsm.edu.pe/quimica/website/pdf/boletines/BOLETIN_27.pdf) Página consultada: Octubre (2010).

[23]. P. Betancourt, "Guía de hidrotreatmento". Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, centro de catálisis, laboratorio de tratamiento catalítico de efluentes. (2000).

[24]. A. Ardila, C. Montes de Correa, Una revisión bibliográfica sobre hidrodesclorinación catalítica en fase líquida., Revista Ingeniería e Investigación, 27, (2007), 52.

- [25]. L. Cedeño, A. Rodríguez, C. Martínez, R. Cuevas y J. Ramírez. Caracterización de catalizadores NiMo modificados con titanía para hidrotreamiento. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 2, (2003), 15.
- [26]. J.R. González Velasco, J.A. González Marcos, M.P. González Marcos, J.A. Gutiérrez Ortiz, M.A. Gutiérrez Ortiz, *Cinética Química Aplicada*, 1ª edición, Síntesis S.A., Madrid, 1999.
- [27]. F.J. Urbano, J.M. Marinas. *Applied Catalysis A: General*, 173, (2001), 329.
- [28]. M. Acevedo, N. Okulik, C. Padró. Estudio de catalizadores basados en Ni para la eliminación de BPC's mediante la reacción de hidrodeshlorinación. Congreso Nacional de Estudiantes de Ingeniería Química, 2008.
- [29]. R. Cuevas, *Métodos de Preparación de catalizadores sólidos*, (2009) [http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion\\_7191.pdf](http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/Perparacion_7191.pdf). Página consultada: Octubre (2010).
- [30]. K. Swing, Commission on Colloid and Surface Chemistry including Catalysis, IUPAC, 57, (1985), 603.
- [31]. J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, M. A. Gutiérrez-Ortiz, M. A. Martín, S. Mendioroz, J. A. Pajares, M. A. Folgado; "Preparation of Catalysts IV" Eds. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet; Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, (1987), 619.
- [32]. M. Fernando, "Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub>: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas". Tesis para obtener el grado de: Doctor en Ciencia. Madrid, 2009.

- [33]. M. C. Kung, R. D. Gonzalez, E. I. Ko, L. T. Thompson, Preface: Catalyst preparation, *Catalysis today*, 43, (1998), 1.
- [34]. N. P. Socolova, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, The effect of the “metal-support” interaction on the metallic nanosystems state, 239, 2004, 125.
- [35]. H. Gómez-Bernal, L. Cedeño-Caero, Aída Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today*, 142, 3–4, (2009), 227.
- [36]. H. Feng, J.W. Elam, J.A. Libera, M.J. Pellin, P.C. Stair, *J. Catal*, 269, 2, 2010, 421.
- [37]. C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The hydrolysis of cations*, J. Wiley and sons, Nueva York, 1976.
- [38]. H. Dai, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 221, (2004), 491.
- [39]. M.A. Banares, S.J. Khatib, *Catal. Today.* 96, (2004), 251.
- [40]. F. Roozeboom, M.C. Mittlemeijer-Hardeger, J.A. Mouljin, J. Medma, U.H.J. de Beer, P.J. Gellings, *J. Phys. Chem.* 84, (1980), 2783.
- [41]. G.C. Bond, J. Perez Zurita, S. Flamerz, P.J. Gelling, H. Bosch, J.G. Van Ommen, B.J. Kip, *Appl. Catal.* 22, (1986), 361.
- [42]. G.C. Bond, S.F. Tahir, *Appl. Catal.* 71, (1991), 1.
- [43]. E. Furimsky, *Appl. Catal. A* 240, (2003), 1.

- [44]. Xi-H. Wang, H-L. Hao, M-H. Zhang, W. Li, K-Y. Tao, *J. Solid State Chem.* 179, (2006), 538.
- [45]. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, *Appl. Catal. A* 217, (2001), 173.
- [46]. S. Wanner, L. Hilaire, P. Wehrer, J. P. Hindermann, G. Maire, *Appl. Catal. A* 203, (2000), 55.
- [47]. S. T. Oyama, *Catalysis Today*, 15, 2, (1992), 179.
- [48]. P. Da Costa, J-M. Manoli, C. Potvin, G. Djega-Mariadassou, *Catal. Today* 107–108, (2005), 520.
- [49]. S.P. Kelty, G. Berhaul, R.R. Chianelli. *Applied Catalysis A: General* 322, (2007), 9.
- [50] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, U.S. Patent 4,528,089 (1985).
- [51] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, U.S. Patent 4,288,422 (1981).
- [52]. V. Schwartz, V.T. Da Silva, S.T. Oyama, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 163, (2000), 251.
- [53]. J. A. Rodriguez, P. Liu, J. Dvorak, T. Jirsak, J. Gomes, Y. Takahashi, K. Nakamura, *Surf. Sci.* 543, (2003), L675.
- [54]. P. Liu, J.A. Rodriguez, J.T. Muckerman, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 239, (2005), 116.

## 8. APÉNDICE

## APÉNDICE 1.

## Tablas de datos.

**Tabla 8.** Conversiones para el catalizador monometalico de V en la reacción de hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados. Catalizador Reducido.

Tiempo reacción	Área BENC	Área CICLOH	Conversión
60	5935,8	1082,0	16,97
130	21235,6	2443,0	60,42
180	12226,2	1839,1	35,19
250	15333,0	-	40,19
300	11111,3	2426,5	33,27

**Tabla 9.** Conversiones para el catalizador monometalico de V en la reacción de hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados. Catalizador sulfurado.

Tiempo reacc.	Área BENC	Área CICLOH	Conversión
80	4525,9	1174,3	13,36
120	11037,5	7219,1	41,74
180	10977,3	5033,9	37,63
210	10942,2	4878,5	37,25
300	9539,1	4823,4	33,39

**Tabla 10.** Conversiones para el catalizador de referencia NiMo en la reacción de hidrodesclorinación de Bifenilos policlorados.

Tiempo reacc.	Área BENC	Área CICLOH	Conversión Benceno
60	7276,4	8472,2	38,01
120	7660,7	9621,3	41,50
180	8688,2	6663,5	38,59
240	8715,5	6889,2	39,12
300	8847,8	6632,7	39,00

## APÉNDICE 2. Modelo de Cálculo

### ➤ Porcentaje de Conversión

a) Reacción de Clorobenceno

$$\% \text{Conversión} = \frac{(A_{\text{final}} - A_{\text{inicial}})}{A_{\text{inicial}}} \times 100$$