



UNIVERSIDAD CATÓLICA ANDRÉS BELLO
Estudios de Postgrado
Área de Ingeniería
Postgrado en Ingeniería Ambiental

Trabajo Especial de Grado
Para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental

***ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS
(PCDD y PCDF)
EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS
EN LA INDUSTRIA PETROLERA Y
PROPUESTAS PARA MINIMIZAR SU EMISIÓN***

Presentado por:
Ester C. Monroy Gonzalez
C.I.: 13.339.804

Tutor: PhD Iván C. Machin Morera

Caracas, Abril 2008

Dedicatoria y Agradecimientos

Gracias a la fuente de vida y amor, por brindarme una nueva oportunidad para crecer, creer y confiar. Dios, a ti todo mi esfuerzo y voluntad.

A mi maravilloso y dulce esposo, fuente de inspiración cada mañana. Agradezco todo el esfuerzo, comprensión y tiempo dedicado en tantos días y jornadas de trabajo.

Gracias a mi hermosa familia, que en los momentos difíciles siempre me han acompañado y demostrado que su amor no tiene límites. Gracias también a David Eleazar, porque el regalo de su llegada y su tierna sonrisa me impulsaron a seguir adelante.

Agradezco enormemente a mi tutor académico, Dr. Iván Machín, por su orientación y apoyo en este trabajo, así como por su valiosa amistad. Igualmente al jurado por los aportes que brindaron a la investigación y además por la paciencia y comprensión en los momentos críticos de finalización de la tesis.

Un agradecimiento especial a Carmen Ortega por su ejemplo de “persistencia” en la universidad, su amistad y apoyo incondicional. Así mismo, al equipo de trabajo en el Ministerio del Ambiente, gracias por su amistad, comprensión, ánimo y soporte durante los días dramáticos y silenciosos de la tesis.

Mi agradecimiento a mi tutor empresarial, Dr. Emilio Chacón y a la Gerencia de Ambiente e Higiene Ocupacional de PDVSA, por apoyar y auspiciar la realización de este trabajo de investigación.

Un agradecimiento a todas aquellas personas que se interesaron y apoyaron el desarrollo de este trabajo, en especial: a Juan Bohórquez e Isabel Peñaloza del área operativa del CRP de PDVSA, Dr. Juan Carlos del Laboratorio de Superficies de Intevep, Guisseppe Di Sarli de INTEVEP; Hedlore Fiedler de Productos Químicos del PNUMA, Prof. Kum de la Facultad de Ingeniería Química de la UCV, entre otros excelentes profesionales que ofrecieron su conocimiento en el área.

Finalmente extendiendo mis agradecimientos a la Universidad Católica Andrés Bello por su acogida y preparación en la Maestría de Ingeniería Ambiental, de manera particular al Prof. Manuel Gaspar por toda su orientación, comprensión y ayuda en la finalización exitosa de mis estudios en esa casa de estudios.

RESUMEN

Las para-dibenzodioxinas y dibenzofuranos policlorados (PCDD y PCDF), conocidos comúnmente como dioxinas y furanos son productos secundarios indeseables generados en procesos térmicos o de combustión incompleta, que involucran compuestos orgánicos, cloro, oxígeno y una temperatura adecuada para su formación. Los mismos son considerados contaminantes orgánicos persistentes, altamente tóxicos, difíciles de caracterizar y cuantificar. El proceso de regeneración continua del catalizador (CCR) en la reformación catalítica de naftas en las refinerías de petróleo, fue identificado como una fuente potencial de generación de PCDD y PCDF en un experimento piloto con condiciones similares a las de una refinería de petróleo. Sin embargo, no se ha reportado su cuantificación o estimación directa en este proceso, ni se han documentado avances en los métodos predictivos para la evaluación de su formación. Considerando la importancia que reviste el tema a escala mundial y en particular en países petroleros como es el caso de la República Bolivariana de Venezuela, el objeto de la investigación fue estudiar la potencial formación de PCDD y PCDF desde el dominio termodinámico, en el proceso de regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas en el Complejo Refinador Paraguaná (CRP), ubicado en Cardón, Estado Falcón. Para tal propósito, se evaluaron y establecieron en primera instancia las secciones y condiciones operacionales del proceso, y se propusieron las reacciones químicas y factores críticos que inciden en la potencial formación de las PCDD y PCDF. Se determinaron a través de diferentes métodos semiempíricos de química computacional, las propiedades termodinámicas de algunas especies de PCDD/PCDF, incluidas las requeridas para el modelaje de las reacciones químicas establecidas. La evaluación termodinámica y la verificación de la influencia de los valores críticos de operación en la formación de los contaminantes, se realizó a través de la aplicación de un programa fundamentado en el principio del Reactor de Gibbs (QB-Therm v.3.0TM), del cual se obtuvieron energías libres de reacción en un rango de los -800 a los -200 Kcal por mol de coque, determinando al respecto la elevada espontaneidad de las reacciones propuestas y la formación termodinámicamente factible de los contaminantes estudiados. A través de un estudio de multiequilibrio de las reacciones más espontáneas y bajo tres condiciones de modelaje (moles de entrada en proporciones estequiométricas, bajo condiciones establecidas por diseño y las operacionales del proceso y planta estudiada), se obtuvieron las distribuciones de las especies en el equilibrio, alcanzando fracciones molares y número de moles para los PCDD/PCDF bajo condiciones del proceso, en el orden de los 10^{-35} e incluso la nulidad de su presencia en el equilibrio. Por último, se evaluó la pertinencia del desarrollo de un factor de emisión teórico para los contaminantes y proceso estudiados, descartando la viabilidad de su aplicación para la estimación de las liberaciones de PCDD/PCDF, de acuerdo a los resultados obtenidos, conduciendo finalmente a la presentación de opciones y recomendaciones al proceso de CCR en el CRP, para la prevención o minimización de emisiones de contaminantes a la atmósfera.

INDICE GENERAL

<i>Dedicatoria y Agradecimientos</i>	ii
RESUMEN.....	iii
INDICE GENERAL.....	iv
INDICE DE TABLAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
INTRODUCCIÓN.....	1
MARCO TEÓRICO.....	3
1. DIOXINAS Y FURANOS.....	3
1.1. <i>Propiedades Fisicoquímicas</i>	4
1.2. <i>Toxicidad y Exposición a los PCDD y PCDF</i>	5
1.2.1. <i>Factores de tetraequivalencia (TEF) y de cantidad de tetraequivalentes tóxicos (EQT) de la 2,3,7,8-TCDD</i>	9
1.2.2. <i>Efectos Tóxicos de las dioxinas y furanos</i>	10
1.2.3. <i>Exposición Humana a los PCDD/PCDF</i>	12
1.3. <i>Comportamiento, Dinámica y Distribución ambiental</i>	13
1.3.1. <i>Procesos de transporte</i>	13
1.3.2. <i>Procesos de transformación</i>	15
1.3.3. <i>Distribución final en el ambiente</i>	16
1.4. <i>Química de la Formación de PCDD y PCDF</i>	18
1.4.1. <i>Mecanismos de Formación de las PCDD y PCDF</i>	18
1.4.2. <i>Parámetros que influyen en la formación de PCDD y PCDF</i>	21
1.5. <i>Fuentes de Generación y liberación de PCDD y PCDF</i>	24
1.5.1. <i>Estimación de la generación y liberación de PCDD y PCDF</i>	27
1.6. <i>Medidas Globales para el control de las emisiones de PCDD y PCDF</i>	28
2. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS.....	31
2.1. <i>Proceso de Reformación Catalítica de Naftas</i>	31
2.1.1. <i>Pre-tratamiento de la alimentación</i>	35
2.1.2. <i>Sección de Reacción</i>	35
2.1.3. <i>Separación y Estabilización del producto</i>	36
2.2. <i>Catalizador de Reformación Catalítica de Naftas y su Regeneración</i>	36
2.2.1. <i>Química de la Deposición del carbón sobre catalizadores de reformación</i>	37
2.2.2. <i>Regeneración de catalizadores de reformación coquificados</i>	38
2.3. <i>Tecnología de Reformación Catalítica de Naftas con regeneración continua del catalizador (CCR)</i>	39
2.3.1. <i>Proceso de Reformación con regeneración continua del catalizador (CCR)</i>	40
2.3.2. <i>Sección de Regeneración de la unidad CCR del Centro de Refinación Paraguana (CRP)</i>	42
2.3.3. <i>Descripción de Componentes de la Sección de Regeneración del CCR</i>	42
2.3.4. <i>Etapas del Proceso de Regeneración del catalizador de la unidad de CCR-CRP</i>	45
2.3.5. <i>Modos de operación de la Sección de Regeneración del catalizador del CCR</i>	48
2.4. <i>Estudios de la Liberación de PCDD y PCDF en la Regeneración del catalizador en la Reformación Catalítica de Naftas (CCR)</i>	49
3. QUÍMICA COMPUTACIONAL Y PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA.....	50
3.1. <i>Modelaje y Simulación</i>	50
3.2. <i>Modelos Termodinámicos</i>	51
3.3. <i>Estudios de multiequilibrio</i>	52
PROBLEMA.....	54
OBJETIVOS.....	55

4.	OBJETIVO GENERAL	55
5.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	55
	MÉTODO	56
6.	DISEÑO DE INVESTIGACIÓN	56
7.	UNIDAD DE OBSERVACIÓN	57
8.	PROCEDIMIENTO, TÉCNICAS Y HERRAMIENTAS	57
8.1.	Etapa 1. Caracterización del proceso de reformación catalítica de naftas y la sección de generación potencial de PCDD/PCDF	57
8.1.1.	<i>Revisión Bibliográfica y Acopio de información</i>	57
8.1.2.	<i>Análisis del Proceso CCR en el CRP</i>	58
8.2.	Etapa 2. Identificación y evaluación de factores y condiciones operacionales que podrían intervenir en la generación de PCDD/PCDF en la Reformación catalítica de naftas.....	58
8.2.1.	<i>Condiciones de Operación</i>	58
8.3.	Etapa 3. Evaluación termodinámica y modelaje de las reacciones químicas que generan potencialmente las PCDD/PCDF en la unidad de regeneración del CCR	59
8.3.1.	<i>Establecimiento de reacciones químicas y variables del modelaje</i>	59
8.3.2.	<i>Modelaje de Reacciones Químicas</i>	63
8.4.	Etapa 4. Desarrollo empírico del factor de emisión de PCDD/PCDF a la atmósfera del proceso estudiado.....	68
8.5.	Etapa 5. Discernimiento sobre soluciones aplicables para la prevención y control de las emisiones de PCDD/ PCDF en el proceso estudiado	70
	RESULTADOS Y ANÁLISIS	71
9.	CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS Y LA UNIDAD DE GENERACIÓN POTENCIAL DE PCDD/PCDF	71
10.	CONDICIONES OPERACIONALES QUE PUDIERAN INTERVENIR EN LA GENERACIÓN DE PCDD/PCDF EN CCR.	74
10.1.	Condiciones de Operación.....	74
10.1.1.	<i>Modo de Operación de CCR</i>	74
10.1.2.	<i>Temperatura</i>	75
10.1.3.	<i>Fuente de carbón orgánico, precursores de las PCDD/PCDF</i>	77
10.1.4.	<i>Presencia de Oxígeno</i>	77
10.1.5.	<i>Compuesto organoclorado</i>	78
10.1.6.	<i>Tiempo de Residencia</i>	80
10.1.7.	<i>Presencia de Catalizadores</i>	81
10.1.8.	<i>Relación Azufre /Cloro</i>	82
10.1.9.	<i>Otras condiciones de operación</i>	82
11.	RESULTADOS DEL MODELAJE TERMODINÁMICO	84
11.1.	Propuestas de Reacciones químicas genéricas.....	84
11.2.	Condiciones operacionales del proceso como variables para el modelaje	85
11.3.	Moléculas seleccionadas como modelo del Coque	86
11.4.	Productos de PCDD y PCDF estudiados.....	96
11.5.	Reacciones químicas específicas.....	97
11.6.	Resultados del Modelaje de Reacciones Químicas Propuestas	98
11.6.1.	Propiedades Termodinámicas de PCDD/PCDF y especies en estudio.	98
11.6.2.	Resultados obtenidos en los cambios de energías libres de Reacción (ΔGr) de las reacciones químicas propuestas	109
11.6.3.	Distribución de productos en el equilibrio para las reacciones químicas planteadas para la sección de Regeneración del catalizador del proceso de reformación catalítica de naftas.....	115
12.	FACTOR DE EMISIÓN EMPÍRICO DE EMISIÓN DE PCDD/PCDF A LA ATMÓSFERA, DEL PROCESO EN ESTUDIO	127

13.	<i>SOLUCIONES APLICABLES PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE LAS EMISIONES DE PCDD/ PCDF EN EL PROCESO ESTUDIADO</i>	130
	CONCLUSIONES.....	134
	RECOMENDACIONES	136
	BIBLIOGRAFÍA.....	137
	ANEXOS	143

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Homólogos e isómeros de las PCDD y PCDF.....	4
Tabla 2. Propiedades físico-químicas de las PCDD y PCDF.....	4
Tabla 3. Factores Internacionales de Equivalencia de Toxicidad (i-FET) para Dioxinas y Furanos.....	10
Tabla 4. Alteraciones asociados a la exposición humana a las Dioxinas y Furanos.....	11
Tabla 5. Vida media de algunos PCDD en fase de vapor.....	15
Tabla 6. Principales Categorías de Fuentes de Liberación de PCDD y PCDF.....	26
Tabla 7. Aromáticos y Olefinas en la Gasolina.....	32
Tabla 8. Parámetros y condiciones empleados en la técnica TPO aplicada a una muestra de catalizador gastado R134 del CCR de CRP, realizada en el Laboratorio de Superficies INTEVEP.....	62
Tabla 9. Protocolo seguido para el cálculo de propiedades termodinámicas.....	65
Tabla 10. Parámetros y valores empleados para las corridas en el programa QB_THERM V3.0™, para la determinación del ΔGr	66
Tabla 11. Comparación y Evaluación de secciones del proceso de CCR, en función de los parámetros que dan origen a las PCDD y PCDF.....	71
Tabla 12. Subcategorías de la matriz del inventario – Categoría Principal 7.....	72
Tabla 13. Información de la subcategoría 7c Industria del Petróleo.....	72
Tabla 14. Caracterización final del proceso de CCR.....	73
Tabla 15. Modos de Operación del CCR de CRP. Características más importantes.....	74
Tabla 16. Reacciones que intervienen en la torre de regeneración del catalizador, involucradas en el estudio de formación de las PCDD/PCDF.....	84
Tabla 17. Condiciones de operación de la torre de regeneración, involucradas en el estudio de formación de las PCDD/PCDF.....	85
Tabla 18. Parámetros adicionales involucrados en el estudio de formación de las PCDD/PCDF.....	86
Tabla 19. Moléculas modelo empleadas como representación del coque en la simulación del coque y sus propiedades más importantes.....	87
Tabla 20. Resultados reportados para una muestra de catalizador R-134 gastado del CCR del CRP-Cardón.....	89
Tabla 21. Resultados del seguimiento de gases generados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador R-134 gastado del CCR del CRP-Cardón.....	94
Tabla 22. Isómeros de PCDD/PCDF seleccionados para el modelaje termodinámico.....	96
Tabla 23. Entalpías de formación ΔH_f (Kcal/mol) de dioxinas y furanos obtenidos en esta investigación, por los métodos AM1, MNDO3 y PM3 a 298K y una presión de 1 atm, y datos reportadas por diversos métodos y autores.....	99
Tabla 24. Valores de C_p (cal/K/mol) de las dioxinas y furanos estudiados, calculados en esta investigación por los métodos computacionales AM1, MNDO3 y PM3 a 298 K y 1 atm.....	100
Tabla 25. Valores de S_f (cal/K/mol) de las dioxinas y furanos calculadas en esta investigación, por los métodos computacionales AM1, MNDO3 y PM3 a 298 K y 1 atm.....	101
Tabla 26. Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) a una temperatura de 480 °C y 1 atm y energías libres de formación ($\Delta G_f(T)$) a de 480	

°C y 2.5 atm. de los compuestos involucrados en las reacciones químicas propuestas.....	108
Tabla 27. Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) a una temperatura de 590 °C y 1 atm y energías libres de formación ($\Delta G_f(T)$) a de 590 °C y 2.5 atm. de los compuestos involucrados en las reacciones químicas propuestas.....	108
Tabla 28. Valores de $\Delta G_f(T)$ a 25°C y 1 atm obtenidos por la investigación y reportados por Eun Lee	109
Tabla 29. Cambios de energías libres de reacción (ΔG_r) en Kcal, para las reacciones propuestas (por molécula de coque), a 480 °C y presión de 2,5 atm.	110
Tabla 30. Cambios de energías libres de reacción (ΔG_r) en Kcal, para las reacciones propuestas (por molécula de coque), a 590 °C y presión de 2,5 atm.	111
Tabla 31. Distribución en el equilibrio (fracción molar) de las especies involucradas en la reacción tipo 2, a 480 y 590 °C y 2.5 atm.....	116
Tabla 32. Distribución en el equilibrio (moles) de las especies involucradas en la reacción tipo 2, a 480 y 590 °C y 2.5 atm.	117
Tabla 33. Relaciones estequiométricas, para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y.....	118
Tabla 34. Distribución en el equilibrio de las especies (moles), bajo condiciones de diseño del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2 atm.	120
Tabla 35. Distribución en el equilibrio de las especies (fracciones molares), bajo condiciones de diseño del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2 atm.	121
Tabla 36. Fracciones molares de las especies presentes en el equilibrio,.....	122
Tabla 37. Moles de las especies presentes en el equilibrio,	122
Tabla 38. Fracciones molares de las especies presentes en el equilibrio, bajo las condiciones de operación del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2,5 atm.	125
Tabla 39. Moles de las especies presentes en el equilibrio, bajo las condiciones de operación del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2,5 atm.....	126
Tabla 40. Composición teórica reportada por diseño a la entrada de la columna de lavado.....	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura básica de las dioxinas y de los furanos (Pacific & Environment, 2002).	3
Figura 2. Cloracné y Alteraciones de la piel.	5
Figura 3. Efectos mutagénicos atribuidos a la exposición del gas naranja.	6
Figura 4. Efectos del intento de envenenamiento con PCDD a Viktor Yushchenko.	7
Figura 5. Sustituciones de cloro en posiciones α y β (Casanovas, 1996).....	7
Figura 6 a) Estructura de la dioxina 2,3,7-TCDD; b) Estructura del furano 2,3,4,7,8 PeCDF	8
Figura 7. Bioacumulación de los PCDD y PCDF. Elaboración Propia.	14
Figura 8. Distribución final de las PCDD y PCDF en el medio	17
Figura 9. Esquema general del mecanismo de formación de PCDD/PCDF vía síntesis de Novo (Environment Australia, 1999).	20
Figura 10. Esquema de las vías que conducen a la formación de dioxinas y furanos	21
Figura 11. Inventario Preliminar de PCDD y PCDF en la República Bolivariana de Venezuela	29
Figura 12. Diagrama de flujo del proceso de Reformación Catalítica de Naftas UOP, con regeneración continua del catalizador.....	41
Figura 13. Torre de Regeneración del catalizador gastado de la Reformación catalítica ..	43
Figura 14. Torre de Regeneración - Zona de Quema (imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)	45
Figura 15. Torre de Regeneración - Zona de Cloración (Imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)	47
Figura 16. Torre de Regeneración - Zona de Secado (Imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)	47
Figura 17. Tolva de Cierre - Zona de Reducción (imagen mejorada, tomada de MU, s.f.).	48
Figura 18. Metodologías para resolver problemas de multiequilibrio.	53
Figura 19. Etapas y secuencia de la investigación.....	56
Figura 20. Establecimiento de las reacciones químicas y las variables de simulación.....	60
Figura 21 Pasos para el modelaje de las reacciones químicas propuestas.....	64
Figura 22. Pasos para la verificación de procedimiento aplicado.....	69
Figura 23. Comparación de los perfiles de temperatura del proceso en estudio y los asociados a los mecanismos de formación de los PCDD/PCDF.	75
Figura 24. a.)Cromatograma de una muestra de coque extraído de un catalizador gastado, b.) Cromatograma obtenido del gas de combustión de un catalizador gastado en quema simulada. Comatogramas obtenidos del estudio de coque depositado sobre el catalizador de una unidad de Reformación Catalítica de Naftas (Beard et.al., 1993).	88
Figura 25. Espectro de TPO de una muestra catalizador gastado R134 de la unidad de Reformación Catalítica de Naftas del CRP- Cardón.	90
Figura 26. DGT del TPO de una muestra de catalizador gastado R134 de la unidad de Reformación Catalítica de Naftas del CRP-Cardón.	91

Figura 27. Señales masa 43 y 44 de los gases monitoreados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 de la unidad de CCR en CRP-Cardón.	91
Figura 28. Superposición de las señales de las masas 43 y 44 del TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 de la unidad de CCR en CRP-Cardón.	92
Figura 29. Set de espectros de TPO para diferentes series de coque de reformación catalítica con varios porcentajes de Pt. (Navaro and Wang, 2004)	92
Figura 30. Señales registradas para las masas 15,16 y 32 de los gases monitoreados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 del CCR en CRP-Cardón.	93
Figura 31. Señales registradas para las masas 92, 91,78, 71, 56 y 50 de los gases monitoreados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 del CCR en CRP-Cardón.	94
Figura 32. Espectros de masas de m-Xileno y Tolueno.	95
Figura 33. ΔH_f para los diferentes congéneres de dioxinas, calculadas por diferentes métodos computacionales (Eun Lee et.al., 2003).	102
Figura 34. Entalpías de formación ΔH_f obtenidas en esta investigación por AM1, MNDO/3, PM3, y el reportado por otros métodos y autores vs cloros sustituidos en la molécula de PCDD.	104
Figura 35. Entalpías de formación ΔH_f obtenidas en esta investigación por AM1, MNDO/3, PM3, y y otros reportados por diferentes autores vs cloros sustituidos en la molécula de PCDF.	105
Figura 36. Comparación de las entalpías de formación para los isómeros de PCDD, calculados por DFT, PM3 y GAM (Dorofeeva et.al,2003).	106
Figura 37. Cambios de energías libres de reacción (ΔG_r) en Kcal/mol vs Número de carbono por molécula modelo de coque, para las reacciones tipo 1, a 480 °C y presión de 2,5 atm.	112
Figura 38. Cambios de energías libres de reacción (ΔG_r) en Kcal/mol vs Número de carbonos por molécula modelo de coque, para las reacciones tipo 2, a 480 °C y presión de 2,5 atm.	112

INTRODUCCIÓN

El proceso de regeneración del catalizador en la reformación catalítica de naftas en la industria del petróleo, ha sido identificado por Beard, Naikwadi y Karasek (1993), como una fuente potencial de generación de dibenzo-*p*-dioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados (PCDD y PCDF), al realizar un experimento piloto en condiciones similares a las de una refinería de petróleo. Sin embargo, no se ha reportado con certeza la cuantificación o estimación de estos contaminantes en el proceso.

Las PCDD y PCDF son contaminantes orgánicos, que se generan de forma no intencional y como productos secundarios indeseables en numerosos procesos industriales y de combustión (Fiedler, 1998), presentando características tóxicas para muchos seres vivos, alta resistencia a la degradación química, biológica y física y por consiguiente, su acumulación y *persistencia* en el ambiente, en los organismos animales y humanos (Fiedler, Hutzinger, y Timms, 1990).

A escala mundial se ha intensificado la búsqueda de herramientas en el campo de la ingeniería ambiental que permitan identificar, prevenir y controlar las fuentes generadoras de estos contaminantes. Entre las acciones de control y reducción de la liberación al ambiente de las dioxinas y furanos, se encuentran la firma y adopción del Convenio de Estocolmo “sobre contaminantes orgánicos persistentes” (Secretaría del Convenio Estocolmo, 2007, PNUMA Productos Químicos, 2005).

En el marco de esta Convención, se han desarrollado inventarios de las emisiones de dioxinas y furanos (especialmente en países desarrollados europeos, asiáticos y de América del norte), que han permitido evaluar exhaustivamente las condiciones y tasas de producción de algunos procesos y las liberaciones de estos contaminantes en diferentes componentes ambientales (suelo, aire, agua) (Productos Químicos Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), 1999).

El PNUMA desarrolló una metodología para la identificación y estimación de la liberación de dioxinas y furanos, a través de factores de emisión por defecto y tasas de producción en procesos estudiados (PNUMA Productos Químicos, 2005). Sin embargo, no se reportan en esta metodología valores experimentales o referenciales de la liberación de estos contaminantes en la industria petrolera, ni factores de emisión que permitan su estimación (PNUMA Productos Químicos, 2005).

El conocimiento de las emisiones de dioxinas y furanos en procesos de la industria petrolera es un tema ambiental emergente a escala global, y considerando que el negocio petrolero es la actividad económica de mayor relevancia en Venezuela, la presente investigación, plantea determinar en el proceso de la reformación catalítica de naftas, la posible formación de dioxinas y furanos, desde el punto de vista termodinámico, empleando información del Complejo Refinador Paraguaná (CRP), en particular de la refinería de Cardón y haciendo uso de simuladores destinados para tal fin.

De ser factible la formación de los contaminantes, bajo condiciones de operación, se evaluará la conveniencia del empleo de factores de emisión para la estimación de las emisiones de dioxinas y furanos, así como discernir en cuanto a opciones disponibles y aplicables, con la finalidad de adoptar el principio precautorio (Ley 55 sobre Sustancias, Materiales y Desechos Peligrosos G.O 5554 del 13-11-2001) y sugerir acciones preventivas u otras requeridas para minimizar en lo posible, la generación y liberación de estos contaminantes en el proceso de reformación catalítica de naftas.

Así mismo, los resultados que se obtengan de la presente investigación, pudieran significar un insumo para el inventario nacional de liberaciones de dioxinas y furanos, que se está llevando a cabo oficialmente en el país a través del Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, como parte de las obligaciones contraídas por Venezuela al suscribir y ratificar la Convención de Estocolmo. Así mismo, la presente investigación, contó con el auspicio de la Gerencia Corporativa de Ambiente e Higiene ocupacional de Petróleos de Venezuela (PDVSA-AHO) así como del apoyo de su instituto de investigación INTEVEP.

Por consiguiente, se considera que la presente investigación, contribuirá sustancialmente a complementar y mejorar la información disponible en materia de generación de dioxinas y furanos, y se plantea que sea una referencia para su consideración en el sector petrolero.

MARCO TEÓRICO

1. DIOXINAS Y FURANOS

Las dibenzo-para-dioxinas policlorodas (PCDD) y los dibenzofuranos policlorados (PCDF), comúnmente denominados “dioxinas y furanos” son una familia de sustancias químicas organocloradas que agrupa un total de 210 especies diferentes, con propiedades físico-químicas similares entre sí, con una estructura compleja y extremadamente estable (Rodríguez, 2005; COCHILCO, 2006).

La diferencia estructural entre las PCDD y PCDF, se debe a que las primeras están constituidas por dos anillos aromáticos unidos a través de dos átomos de oxígeno, mientras que en los dibenzofuranos policlorados, la unión de los anillos bencénicos es mediante una estructura anular formada por un átomo de oxígeno y cuatro de carbono (Baird, 2001). Tal como se ilustra en la Figura 1, existen hasta 8 posiciones disponibles en las que se pueden encontrar sustituidos los átomos de cloro en los anillos bencénicos, dando lugar a diferentes **congéneres** u homólogos de dioxinas y furanos (por ejemplo: monoclorados, diclorados, triclorados, etc.).

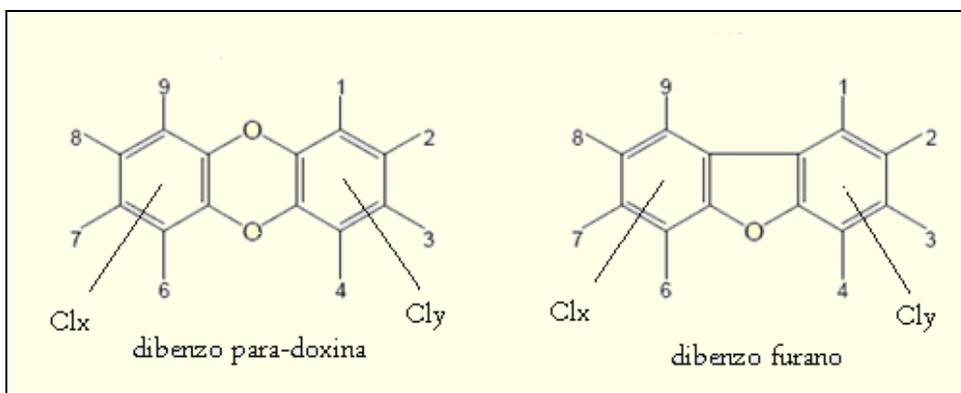


Figura 1. Estructura básica de las dioxinas y de los furanos (Pacific & Environment, 2002).

Al mismo tiempo, para un mismo grupo de congéneres (igual número de cloros sustituidos) los átomos de cloro pueden ocupar distintas posiciones, lo que permite obtener un significativo número de combinaciones no equivalentes, correspondiente a un **isómero** con propiedades tanto físicas, químicas como toxicológicas particulares (Casanovas, 1996; COCHILCO, 2006).

El número total de isómeros posibles para las “dioxinas” es de 75 y de 135 para los “furanos”. En la Tabla 1 se presenta un listado de los diferentes congéneres y el número de isómeros correspondientes a cada uno.

Tabla 1. Homólogos e isómeros de las PCDD y PCDF (Casanovas, 1996).

Congéner (abreviación PCDD/PCDF)	Número de Isómeros	
	PCDD	PCDF
Monoclorados (Mono-CDD/CDF)	2	4
Diclorados (Di-CDD/CDF)	10	16
Triclorados (Tri-CDD/CDF)	14	28
Tetracloradas (T-CDD/CDF)	22	38
Pentacloradas (Pe-CDD/CDF)	14	28
Hexacloradas (Hx-CDD/CDF)	10	16
Heptacloradas (Hp-CDD/CDF)	2	4
Octacloradas (O-CDD/OCDF)	1	1
TOTAL	75	135

1.1. Propiedades Fisicoquímicas

Las PCDD y los PCDF bajo condiciones estándar¹, son sólidos orgánicos cristalinos de color blanco y presentan altos puntos de fusión, con valores de presión de vapor muy bajos (Casanovas, 1996; Gordon, 2002). En la Tabla 2, se resumen algunas de sus propiedades fisicoquímicas más importantes.

Tabla 2. Propiedades fisico-químicas de las PCDD y PCDF. (Gordon, 2002).

Congéner	Peso molecular (g/mol)	Presión de vapor (mm Hg a 25 °C)	Log Kow	Solubilidad (mg/L a 25 °C)
DIOXINAS				
TCDD	319.9	8.1×10^{-7}	6.4	3.5×10^{-4}
PeCDD	353.9	7.3×10^{-10}	6.6	1.2×10^{-4}
HxCDD	387.8	5.9×10^{-11}	7.3	4.4×10^{-6}
HpCDD	421.8	3.2×10^{-11}	8.0	2.4×10^{-6}
OCDD	455.7	8.3×10^{-13}	8.2	7.4×10^{-8}
FURANOS				
TCDF	303.9	2.5×10^{-8}	6.2	4.2×10^{-4}
PeCDF	337.9	2.7×10^{-9}	6.4	2.4×10^{-4}
HxCDF	371.8	2.8×10^{-10}	7.0	1.3×10^{-5}
HpCDF	405.8	9.9×10^{-11}	7.9	1.4×10^{-6}
OCDF	439.7	3.8×10^{-12}	8.8	1.4×10^{-6}

En la Tabla 2, se aprecia que a medida que aumenta el peso molecular de la PCDD/PCDF, la presión de vapor disminuye, es decir tienden a ser menos volátiles y más estables.

¹ A 25 °C y 1 atm se conocen como condiciones de temperatura y presión estándar.

Por otra parte, el coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) (índice indicativo del carácter lipofílico de las sustancias) presenta los valores más elevados entre todos los contaminantes orgánicos, e incrementa con el grado de cloración de las PCDD y PCDF, en rangos de 6,2 y 8,8. Esto explica porque las dioxinas y furanos, una vez que han sido emitidos al ambiente, se depositen y se adsorban con facilidad en las superficies de partículas de polvo del aire, partículas del suelo, sedimentos, lodos, aceites, así como en el tejido adiposo humano y de animales (Casanovas, 1996; Fuster, 2002).

La solubilidad de estos compuestos en agua es extremadamente baja, siendo los furanos un poco más solubles que las dioxinas, pero para ambos decreciente con el aumento de la cantidad de átomos de cloro en la molécula (Olie, Addink y Schoonenboom, 1997; Pacific Air & Environment, 2002; Fuster, 2002). Es por ello que difícilmente se encuentran disueltos en agua, mas bien, se pueden encontrar en cantidades elevadas adsorbidos en las partículas en suspensión (Casanovas, 1996).

Los puntos de fusión son elevados, y varían desde 85 °C para los congéneres menos clorados, hasta los 330 °C, para los más clorados. Son muy estables térmicamente, y sólo se descomponen a temperaturas muy elevadas, lo que dificulta su destrucción en procesos de combustión.

Su formación se ve favorecida en procesos térmicos donde intervienen compuestos clorados y rangos inferiores a los 700°C. Así por ejemplo, la dioxina más tóxica, la 2,3,7,8-tetracloro-p-dibenzodioxina (TCDD) se descompone a temperaturas por encima de los 750°C (COCHILCO, 2006).

1.2. Toxicidad y Exposición a los PCDD y PCDF

Los estudios toxicológicos relacionados a las PCDD/PCDF sobre la salud humana iniciaron con el desarrollo de la industria de síntesis orgánica en el siglo XIX. El primer efecto documentado por exposición a estos contaminantes fue el cloracné, que consiste en una dermatotoxicidad persistente y acneiforme, acompañada con frecuencia por hiperpigmentación, hirsutismo y Parkinson (Fuster, 2002). En la Figura 2, se ilustran algunos casos de cloro-acné y alteraciones dermatológicas ocasionadas por compuestos organoclorados.



Figura 2. Cloracné y Alteraciones de la piel.

(Disponible en <http://www.proteccioncivil-andalucia.org/Documentos/Seveso.htm>)

Alrededor del año 1940, se reportaron casos de afectación al hígado, el sistema muscular y esquelético, el sistema nervioso y la piel, en trabajadores expuestos a los productos fabricados, que correspondían a los bifenilos policlorados (BPC) y naftalenos policlorados.

En el año 1976 ocurrió un accidente en una planta de fabricación de tricloroetano, ubicada muy próxima a la localidad italiana de Seveso, la cual liberó al ambiente miles de gramos de dioxinas. Trece años después del accidente, que mató a más de 73.000 animales domésticos y obligó a la evacuación de 700 personas, se documentó el incremento en la frecuencia de cáncer en el sistema linfático entre la población afectada en esa localidad, despertando en la comunidad internacional, el interés y verificación de estos procesos de síntesis química, donde las especies organocloradas se encontraban involucradas (Fuster, 2002).

Hacia los años 80, se estudiaron también los efectos tóxicos presentados tanto por trabajadores de plantas de producción de herbicidas, como veteranos de la guerra y pobladores de Vietnam que estuvieron expuestos al agente naranja.

La negligencia y prisa por su utilización durante la Guerra de Vietnam, hizo que el agente naranja obtenido de la mezcla 1:1 de n-butil ester del ácido 2,4-diclorofenoxyacetico (2,4-D) y el ácido 2,4,5-triclorofenoxyacetico (2,4,5-T), fuera producido con una purificación inadecuada, presentando contenidos elevados de la dioxina tetraclorodibenzodioxina. En la Figura 3, se presentan algunas fotografías de los efectos mutagénicos atribuidos a la exposición del gas naranja.



Figura 3. Efectos mutagénicos atribuidos a la exposición del gas naranja.

(Disponible en: <http://albertenindia.wordpress.com/2007/06/14/fotos-museo-de-la-guerra/casos-del-agente-naranja-malformidades/>)

Otro caso ocurrido en septiembre del 2004, fue la intoxicación del presidente de Ucrania, Viktor Yushchenko, quien sufrió un envenenamiento durante su campaña electoral con una de las dioxinas más tóxicas. Desde entonces su rostro sigue marcado con las huellas del cloracné, entre otras alteraciones a su sistema nervioso (Figura 4).



Figura 4. Efectos del intento de envenenamiento con PCDD a Viktor Yushchenko.
(Disponible en: www.belt.es/noticias/2004/Diciembre/16/sw.jpg)

Múltiples casos de estudios han permitido concluir que el tipo de mecanismo de acción de este contaminante, depende no solo del nivel de exposición, sino del grado de toxicidad de cada especie de PCDD o PCDF.

La toxicidad varía no solo en función del grado de cloración del PCDD o PCDF, sino también por la posición de los átomos de cloro en la molécula. De acuerdo con la estructura de las dioxinas y de los furanos, los átomos de cloro pueden encontrarse sustituidos en posiciones α o β , como se ilustra en la Figura 5 (Baird, 2001).

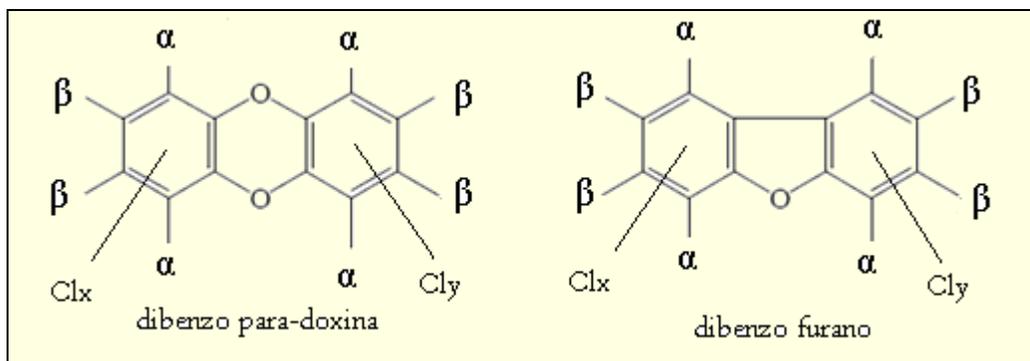


Figura 5. Sustituciones de cloro en posiciones α y β (Casanovas, 1996)

Las dioxinas que tienen tres o cuatro átomos de cloro sustituidos en la posición β y pocos en posición α , son consideradas las más tóxicas. La configuración molecular y la facilidad de ingreso al organismo expuesto, le confiere una elevada toxicidad a los isómeros que presentan dichas sustituciones, tal y como se ha reportado en algunos estudios toxicológicos con animales (Casanovas, 1996). Dichos estudios han demostrado que los isómeros más tóxicos son precisamente aquellos que tienen ocupadas de forma simultánea las posiciones 2, 3, 7 y 8, por átomos de cloro, es decir en las sustituciones β con una configuración planar, es decir que las uniones de los átomos de carbono, oxígeno, hidrógeno y cloro se encuentran en un mismo plano (Casanovas, 1996).

Esta característica estructural, le permite a la molécula una mayor facilidad de ingreso al organismo vivo expuesto a ella, incrementando su nivel de afectación.

Un ejemplo de ello es la dioxina reconocida como la más tóxica, la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD), ilustrada en la Figura No 6, dado que tiene el máximo número cloro en las posiciones β y ninguno en posición α (Baird, 2001; Rodríguez, 2005). Esta fue la dioxina identificada en el cuerpo de Viktor Yushchenko, empleada para perpetrar su envenenamiento.

En el caso de la dioxina completamente clorada, la octaclorodibenzo p-dioxina (OCDD), ésta presenta una toxicidad muy baja ya que todas las posiciones α están ocupadas por átomos de cloro.

Si bien la toxicidad de los furanos no ha sido estudiada a profundidad como la de las dioxinas, en la bibliografía especializada se reporta que la relación entre su configuración y su toxicidad es similar a la presentada por las dioxinas. El furano más tóxico es el congénere 2,3,4,7,8 PeCDF, ilustrado en la Figura N° 6, y a diferencia de la TCDD, este tiene un átomo de cloro ubicado en la posición α (Baird, 2001).

Entre los 210 especies entre PCDD y PCDF, solamente 17 congéneres (7 dioxinas y 10 furanos) tienen átomos de cloro al menos en las posiciones 2,3,7 y 8 de la molécula matriz, confiriéndole características muy tóxicas para muchos organismos vivos (Casanovas, 1996).

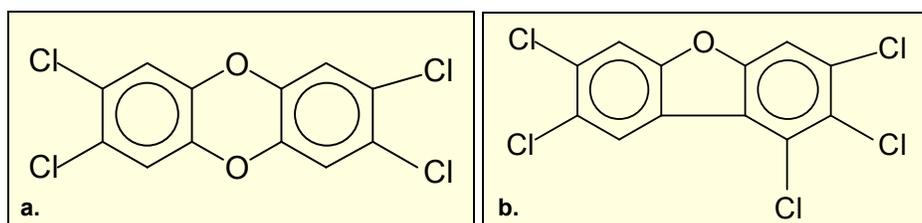


Figura 6 a) Estructura de la dioxina 2,3,7-TCDD; b) Estructura del furano 2,3,4,7,8 PeCDF (Disponible en: <http://www.ccss.sa.cr/germed/gestamb/lectura3.htm>., Consultada: Nov, 2005).

1.2.1. Factores de tetraequivalencia (TEF) y de cantidad de tetraequivalentes tóxicos (EQT) de la 2,3,7,8-TCDD

Las primeras evaluaciones de riesgos de los PCDD y PCDF se centraron en el congénere más tóxico, la 2,3,7,8-TCDD (Öberg, Glas, Swanson, Rappe, and Paul, 1990; Wagner, Schramm and Hutzinger, 1990). Pero en investigaciones subsiguientes (Hutzinger y Fiedler, 1993), se concluyó que todos los PCDD/PCDF sustituidos por lo menos en las posiciones 2,3,7,8 son altamente tóxicos y, por consiguiente, contribuyen en importante medida a la toxicidad general de una **mezcla de especies**.

Con el fin de medir la toxicidad de una muestra o corriente gaseosa que contiene numerosos isómeros de PCDD y PCDF, se ha considerado útil convertir los resultados analíticos de la determinación de los 17 isómeros con mayor implicación toxicológica, en un solo resultado que resume lo que es expresado como equivalentes tóxicos (EQT) (Anadon, 2000).

Con este principio, diversos entes u organismos reguladores en materia ambiental, entre los que se encuentra la USEPA (United States Environmental Protection Agency), han desarrollado los llamados Factores de Equivalencia de Toxicidad (FET), los cuales fueron adoptados e implementados internacionalmente, en el año de 1995, para evaluar el riesgo que presentan las mezclas complejas de PCDD/PCDF, denotados como “i-FET” (Gavilán y Castro, 2005; PNUMA Productos Químicos, 2005).

Estos factores están basados en la presunción de que todos los congéneres de las dioxinas demuestran efectos cualitativos similares pero con intensidad diferente. Es decir, los FET son una unidad de medida que permite expresar la toxicidad de cualquier otro isómero o de una mezcla de ellos en términos de una cantidad equivalente en relación a la más tóxica, que es la 2,3,7,8 TCDD (Casanovas, 1996) a la cual se le asignó el valor de FET igual a 1. Todos los demás congéneres tienen valores menores a la unidad, variando numéricamente entre 0.5 y 10^{-5} . Los valores aceptados internacionalmente de FET para las dioxinas y furanos más tóxicos se presentan en la Tabla 3.

La utilización de estos factores presupone que la toxicidad es una cualidad aditiva, de manera que se asume que la toxicidad de una mezcla es igual a la suma de la toxicidad individual de cada uno de los isómeros que la forman.

Tabla 3. Factores Internacionales de Equivalencia de Toxicidad (i-FET) para Dioxinas y Furanos (Kutz, Barnes, Bretthauer, Bottimore y Greim, 1990; Gavilán y Castro, 2005)

Congénera	i-FET
2,3,7,8-Cl ₄ DD	1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DD	0.5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DD	0.1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DD	0.1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DD	0.01
Cl ₈ DD	0.001
2,3,7,8-Cl ₄ DF	0.1
1,2,3,7,8-Cl ₅ DF	0.05
2,3,4,7,8-Cl ₅ DF	0.5
1,2,3,4,7,8-Cl ₆ DF	0.1
1,2,3,7,8,9-Cl ₆ DF	0.1
1,2,3,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1
2,3,4,6,7,8-Cl ₆ DF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-Cl ₇ DF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-Cl ₇ DF	0.01
Cl ₈ DF	0.001

Multiplicando la cantidad de cada congénera analizado, por el correspondiente factor de equivalencia tóxica (FET) se tiene como resultado final, el valor de equivalentes tóxicos (EQT) de la muestra (Anadon, 2000, Comisión de la Comunidades Europeas, 2002). Esto se representa por medio de la ecuación 1:

$$\text{TEQ de una muestra} = \sum (\text{FET}_i * [\text{concentración del congénera}]) \quad (1)$$

Para la evaluación de riesgo, se establecieron mezclas complejas de factores de equivalencia de toxicidad de PCDD/PCDF, con el fin de clasificar la toxicidad de los 17 congéneres individuales 2,3,7,8-sustituidos en relación con la toxicidad de la TCDD. Ello significa que los resultados analíticos relativos a los 17 congéneres del grupo de las dioxinas y a los 12 congéneres del grupo de los BPC similares a las dioxinas se expresan en una unidad cuantificable única: la «concentración de equivalentes tóxicos de TCDD» (EQT).(Comisión de la Comunidades Europeas, 2006).

1.2.2. Efectos Tóxicos de las dioxinas y furanos

En las últimas décadas, numerosas investigaciones clínicas, epidemiológicas y toxicológicas, han reportado que los PCDD/PCDF son del grupo de agentes químicos que afectan el sistema endocrino y son inductoras de una variedad de efectos tóxicos, comúnmente asociados a las sustancias químicas organocloradas.

Los efectos tóxicos asociados a la exposición de PCDD y PCDF, van desde graves lesiones cutáneas, hasta alteraciones de la función hepática y del metabolismo, depresión

inmunológica y anomalías de los sistemas endocrino y nervioso. Entre los de mayor gravedad, se pueden destacar: hepatotoxicidad, alteración del sistema reproductivo, disfunción neurológica, mutaciones y cáncer para algunos de los isómeros más tóxicos (Fuster, 2002).

Estos efectos han sido observados en mamíferos, aves, peces y humanos y varían de acuerdo a la dosis y a la especie sometida a estudio. Un ejemplo de ello es la dosis letal de la dioxina 2,3,7,8-TCDD, la cual puede variar más de 5.000 veces entre el cerdo de guinea y el hámster (Gavilán y Castro, 2005). Esto se debe a que el cerdo de guinea, tiene mayor masa corporal que el hámster y a que la misma especie está constituida mayoritariamente por lípidos, lo cual facilita la acumulación y absorción de dichos contaminantes en el organismo.

En particular el 2,3,7,8-TCDD es un poderoso teratógeno y fetotóxico en animales y un gran estimulante de la carcinogénesis hepática en las ratas; además, en diversos animales provoca el cáncer de hígado y de otros órganos, tal como lo demuestran estudios de la Agencia internacional de Investigación del cáncer (IARC por sus siglas en inglés), órgano de la Organización Mundial de la Salud (OMS).

En cuanto a los efectos de las dioxinas en los seres humanos, se ha documentado que se distribuyen rápidamente en el cuerpo por medio del sistema linfático, resultando el tracto digestivo el de mayor importancia tras la absorción de dioxinas. Las dioxinas utilizan los lípidos como sistemas de transporte y se acumulan de manera importante en el hígado y en el tejido adiposo.

En la Tabla 4 se resumen algunos síntomas y signos más comunes o conocidos que están asociados con la exposición humana a la 2,3,7,8-TCDD o mezclas que la contienen:

Tabla 4. Alteraciones asociadas a la exposición humana a las Dioxinas y Furanos (Casanovas, 1996).

Sistema u órgano que afecta	Alteración
Manifestaciones en la piel	Cloracné, hiperkeratosis, hirsutismo, elastosis, hiperpigmentación.
Sistema interno	Fibrosis en el hígado, aumento de la transaminasa en sangre, aumento del colesterol, aumento de los triglicéridos, pérdida de apetito y peso, desórdenes digestivos, dolores musculares y debilidad en las extremidades inferiores, inflamación en los ganglios linfáticos, desórdenes cardiovasculares, tracto urinario, respiratoria, del páncreas.
Efectos neurológicos	Disfunción sexual, dolor de cabeza, neuropatía, pérdidas de audición, visión, gusto y olfato.
Efectos psiquiátricos	Trastornos del sueño, depresión, pérdidas de energía, estados de ansiedad.

En 1997 la IARC, clasificó la 2,3,7,8 TCDD dentro de los compuestos del Grupo 1, agentes carcinogénicos para el ser humano, mientras que los demás PCDD/PCDF 2,3,7,8-sustituidos no se clasificaron como tal incorporándolos en el Grupo 3 (COCHILCO, 2006). En mayo de 1998, la Organización Mundial de la Salud (OMS) evaluó los riesgos que las dioxinas representan para la salud, sin concluir en cuanto a su clasificación definitiva. Por otra parte, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) clasificó a las dioxinas y furanos como probables agentes carcinógenos en los humanos. (Gavilán y Castro, 2005).

1.2.3. Exposición Humana a los PCDD/PCDF

La exposición del ser humano a la contaminación por PCDD/PCDF se puede realizar por tres vías principales, que permiten el ingreso de estos contaminantes al organismo:

- Ingestión Oral

Ingresa al organismo humano por vía oral, principalmente por medio de la cadena alimenticia, con el consumo de agua y alimentos contaminados, como por ejemplo, el consumo de productos lácteos y cárnicos (Gavilán y Castro, 2005).

En 1990, un Grupo de Trabajo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) concluyó que el 90% de las dioxinas que penetran en el organismo (por contaminación ambiental) era resultado de su ingestión. En particular son los alimentos de origen animal los responsables de la ingesta diaria de unos 1 a 3 picogramos por kilogramo de peso corporal al día (pg de i-TEQ/(kg pc·d) de dioxinas y furanos (Productos Químicos PNUMA, 1999).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en 1998, acordó una ingesta diaria tolerable (IDT) de 1 a 4 picogramos por kilogramo de peso corporal/día. Sin embargo, los expertos advirtieron que ya con niveles base de 2 a 6 picogramos por kilo de peso corporal/día (Kg pc día) se podían observar sutiles efectos en la población.

Otra forma de ingestión considerada por los organismos internacionales competentes en la materia, es el ingreso de PCDD/PCDF al organismo a través de la leche materna, ya que la ingesta diaria de estas sustancias a través de lactantes es de 68 pg de i-TEQ/(Kg pc·d), es decir, casi 70 veces superior a la ingesta diaria tolerable, (IDT) la cual es de 1 a 4 pg de TEQ/(Kg pc·d) para el adulto .

- Inhalación

La inhalación de partículas y vapores es otra ruta de ingreso de dioxinas y furanos al organismo. En la población humana, esta ruta parece tener poca importancia, pero podría aumentar en determinadas locaciones, donde la población se encuentre expuesta de manera crónica, como es el caso del ambiente laboral. Sin embargo, la absorción de dioxinas inhaladas es poco conocida (Casanovas, 1996).

- Contacto Dérmico

Fundamentalmente, la exposición a través del contacto dérmico se puede producir por deposición sobre la piel de partículas de polvo o de suelo transportadas por el aire. Sin embargo, la importancia de esta vía de ingreso al organismo es difícil de evaluar debido principalmente a que no se conoce el grado de permeabilidad de la epidermis hacia los PCDF/PCDD.

1.3. Comportamiento, Dinámica y Distribución ambiental.

Desde el momento en que los PCDD/PCDF son liberados, se ven sometidos a una serie de factores ambientales, a través de los cuales pueden experimentar una gran variedad de procesos que originarán una redistribución de estos contaminantes en todo el ecosistema.

1.3.1. Procesos de transporte

Estos implican fundamentalmente mecanismos físicos o biológicos que dan lugar a transferencias entre diferentes sistemas: aire-suelo, suelo-agua, entre otros. De manera particular, para las PCDD y los PCDF, se distinguen los siguientes procesos:

- Deposición atmosférica:

Es el proceso en el cual los PCDD/PCDF contenidos en la atmósfera se separan de ésta y llegan al suelo. Puede presentarse deposición seca, en la cual los contaminantes adsorbidos en partículas en suspensión llegan al suelo por sedimentación; y deposición húmeda, en la cual el agua de lluvia los arrastra como consecuencia de la deposición de partículas (Casanovas, 1996; Gavilán y Castro, 2005).

- Volatilización:

Es uno de los mecanismos por el cual los PCDD/PCDF pueden volver a la atmósfera desde el suelo o el agua, por medio de su vaporización (Gavilán y Castro, 2005).

- Sedimentación:

Debido a la baja solubilidad en agua y a la fuerte tendencia a adherirse a las partículas, los PCDD/PCDF que llegan a los sistemas acuáticos, tienden a acumularse rápidamente en los sedimentos más que en la fase acuosa (Casanovas, 1996).

- Erosión:

La erosión, ya sea producida por el viento, por el agua o cualquier otro agente, provoca el transporte de los PCDD/PCDF que se encuentran unidos a las partículas de suelo o arena erosionadas y hace posible la transferencia entre distintos sistemas: suelo-aire, suelo-agua, entre otros.

- Lixiviación:

Mediante este mecanismo, las dioxinas y furanos contenidos en suelos son parcialmente solubilizados por la interacción con la materia orgánica y partículas en suspensión que

contiene el agua y son movilizados por corrientes de agua y transportados hasta las aguas subterráneas (Gavilán y Castro, 2005).

- Bioacumulación y Bioconcentración:

Como se ha indicado anteriormente, las PCDD y las PCDF, son sustancias lipofílicas o solubles en grasas, y su atracción al tejido adiposo les confiere la propiedad de ser **bioacumulables**. A su vez, tienden gradualmente a concentrarse a medida que los organismos consumen otros organismos en la dinámica de la cadena alimenticia, alcanzando niveles magnificados de hasta mil veces con respecto a los niveles originales. Por lo tanto la **biomagnificación** parte de los tejidos adiposos de los peces, las aves depredadoras, hasta llegar a los seres humanos (PNUMA, Productos Químicos, 2003).

Como se observa, estos dos procesos participan en el transporte y transferencia de los PCDD/PCDF entre los distintos seres vivos a través de la cadena alimenticia, así como de la participación de los componentes ambientales que han sido contaminados por las fuentes generadoras de las PCDD/PCDF.

Esto ocurre cuando las PCDD/PCDF son emitidas al ambiente a partir de diversos procesos industriales, concentrándose en la atmósfera mayoritariamente. Posteriormente, estas corrientes gaseosas con partículas suspendidas, son transportadas por diferentes procesos ambientales, permitiendo su condensación, hasta llegar al suelo y cuerpos de agua, contaminándolos y permaneciendo inalterados por muchos años.

A su vez, los organismos vivos presentes en estos medios al colocarse en contacto, son contaminados por las diferentes vías de exposición, ingresando a la cadena alimenticia seguido por los procesos de bioacumulación y biomagnificación hasta alcanzar al ser humano, cuando consume dichos animales o plantas, entre otras posibles vías de exposición a las PCDD/PCDF. Esto se puede apreciar en detalle en la Figura 7.

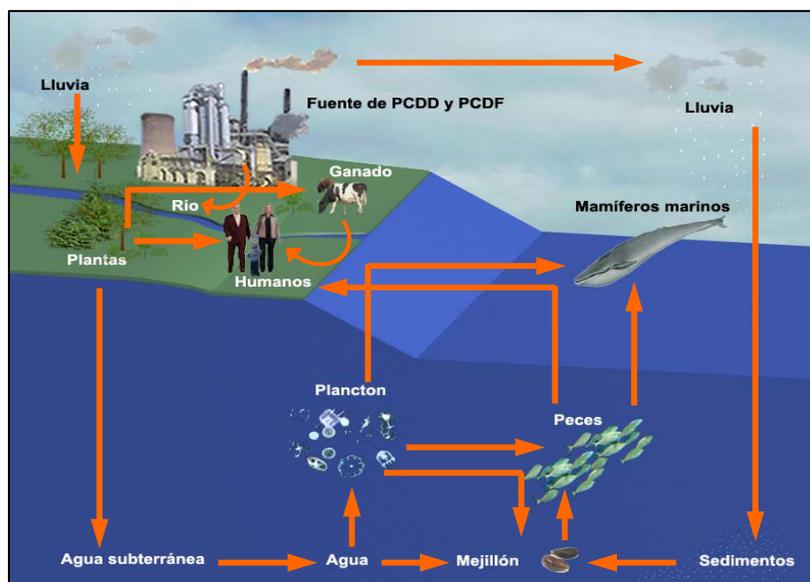


Figura 7. Bioacumulación de los PCDD y PCDF. Elaboración Propia.

1.3.2. Procesos de transformación

Estos son los procesos químicos o bioquímicos que implican la modificación de la estructura química de los PCDD y PCDF y que contribuyen a su degradación ambiental, aunque en periodos muy largos. Para este caso en particular cabe destacar los siguientes procesos (Casanovas, 1996; Gavilán y Castro, 2005):

- **Fotólisis:**

Proceso que constituye una vía importante de degradación para aquellos PCDD/PCDF contenidos en la atmósfera. En la Tabla 5 está representada la duración media de dioxinas y furanos específicos en la fase de vapor.

Tabla 5. Vida media de algunos PCDD en fase de vapor.

Congénere	Vida media	Referencia
2,7-D2CDD	Fotólisis indirecta $t_{1/2}$: 1.6 días	(Atkinson, 1987a)
2,3,7,8-T4CDD	Fotólisis indirecta $t_{1/2}$: 8.3 días	(Podoll, Jaber and Mill, 1986)
OCDD	10 días	(Atkinson, 1991)

La fotólisis es el principal proceso de transformación que influye en la persistencia de dioxinas y furanos en el agua. Las tasas de fotólisis de dioxinas y furanos en el agua son potenciados por la fotosensibilización directa o por fotorreacciones indirectas con sustancias químicas presentes en el agua de manera natural (Dulin, Drossman and Mill, 1986). La Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades, conocida en inglés como Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) perteneciente al Departamento de Salud de los Estados Unidos, en 1989 mostró que el promedio de la fotólisis de los TCDD-2,3,7,8 en agua superficial tiene un rango de vida media de entre 21 horas en verano y 118 horas en invierno. Los OCDD son sensibles a la fotólisis directa de la luz solar; la vida media de la fotólisis (fase de disolución) cerca de la superficie es de 18 a 50 días en los 400 de altitud y bajo luz solar directa. (Choudhry y Webster, 1986)

- **Biodegradación**

Se consideran resistentes a la degradación biológica, sin embargo puede llevarse a cabo por microorganismos o por organismos superiores, siendo el metabolismo de estas sustancias muy lento y poco eficiente. Particularmente el cuerpo humano no ha desarrollado mecanismos para metabolizarlas y destoxicarse de manera efectiva.

- **Degradación Química**

Estos contaminantes son extremadamente resistentes a procesos naturales de degradación física, a la oxidación química y a la hidrólisis (Casanovas, 1996). En condiciones de laboratorio, pueden forzarse determinadas reacciones de reemplazo de átomos de cloro por otros sustituyentes.

Su notable estabilidad química frente a otros compuestos fuertemente oxidantes, reductores, ácidos, básicos y agentes biológicos explica la razón por la cual los PCDD y PCDF puedan viajar grandes distancias siendo arrastrados por las corrientes atmosféricas, o corrientes marinas o de agua dulce, sin modificar su estructura química, lo que equivale a decir que son difícilmente biodegradables y metabolizables y sean por tanto catalogadas como **contaminantes orgánicos persistentes** (Energy Institute, 2004; Olie et al, 1997; Fuster, 2002). Dicha Persistencia ha sido reportada para el caso de la TCDD y TCDF en una vida media de 4.2 a 12.5 días en el aire; 0.11 a 0.34 años en agua y 0.34 a 1.1 años en el suelo.

1.3.3. Distribución final en el ambiente

Por efecto de los diferentes mecanismos de transporte y transformación, los PCDD/PCDF inicialmente liberados en el medio, quedarán finalmente redistribuidos en el ecosistema, generando así niveles residuales en aire, agua y suelo.

- Aire

La presencia de dioxinas y furanos en el aire se debe principalmente a las liberaciones de PCDD/PCDF, ya sea a partir de fuentes fijas o de fuentes difusas. Las primeras están mayoritariamente asociadas a actividades industriales de producción y manufactura (entre los que se encuentran procesos de combustión, procesamiento de metales, operaciones de secado y cocción, ahumaderos, procesos térmicos de pirólisis, reciclado de cenizas, termo-fraccionamiento, entre otros) en los cuales se emiten PCDD y PCDF a la atmósfera tanto en fase de vapor, como adsorbidos en partículas en suspensión; y en menor grado por su evaporación. Las fuentes difusas o dispersas, en la mayoría de los casos, se relacionan con el uso y aplicación de productos que contienen PCDD/PCDF. (PNUMA Productos Químicos, 2005)

Estas sustancias emitidas se transportan fácilmente a través de la atmósfera a zonas muy alejadas de las fuentes de generación y finalmente, a través de la deposición seca o húmeda, acaban por depositarse en suelos y agua, con la posibilidad de afectar grandes extensiones y en lugares muy distantes de aquéllos donde fueron originalmente liberados. (Casanovas, 1996; Gavilán y Castro, 2005).

- Suelo

El suelo y los sedimentos representan el mejor sumidero para dioxinas y furanos, una vez en la tierra y en los sedimentos, el proceso de degradación es muy lento, especialmente los TCDD-2,3,7,8, que tienen una vida media de 10 años o más.

La contaminación del suelo con estos contaminantes puede ocurrir de tres formas: a través del vertido de residuos contaminados, aplicación directa de compuestos organoclorados (como los plaguicidas, preservantes de la madera, aplicación de lodos de alcantarilla en la agricultura); o bien por medio de la deposición a través de procesos ambientales.

- Agua

Las liberaciones de PCDD y PCDF al agua pueden deberse a la deposición atmosférica o al vertido directo de efluentes, la escorrentía desde lugares contaminados, lixiviados de botaderos o basurales de desechos, vertido de desechos, la aplicación de sustancias químicas contaminadas con dioxina, entre otros.

Algunos de los procesos que pueden descargar PCDD/PCDF a este medio son: producción de pasta y papel, procesos de producción química, descarga de efluentes líquidos procedentes de la utilización de preservantes o productos de teñido de textiles, cuero, madera, entre otros contaminados por dioxinas (PNUMA Productos Químicos, 2005).

En la Figura 8, se presenta un esquema que resume los procesos de transporte y transformación, así como las diferentes vías de generación de PCDD y PCDF junto a los diferentes vectores a los que pueden ser liberadas las mismas.

Como se puede observar en la Figura 8, los PCDD y PCDF pueden estar o no presentes en la alimentación o materiales que ingresan a un proceso determinado, sin embargo durante este, dependiendo de las condiciones de reacción, pueden generarse y liberarse a diferentes medios. Estos contaminantes también pudieran quedar contenidos en el producto obtenido en el proceso, los cuales podrán liberarse al ambiente durante su utilización o durante la disposición de los residuos o desechos generados en esta última actividad.

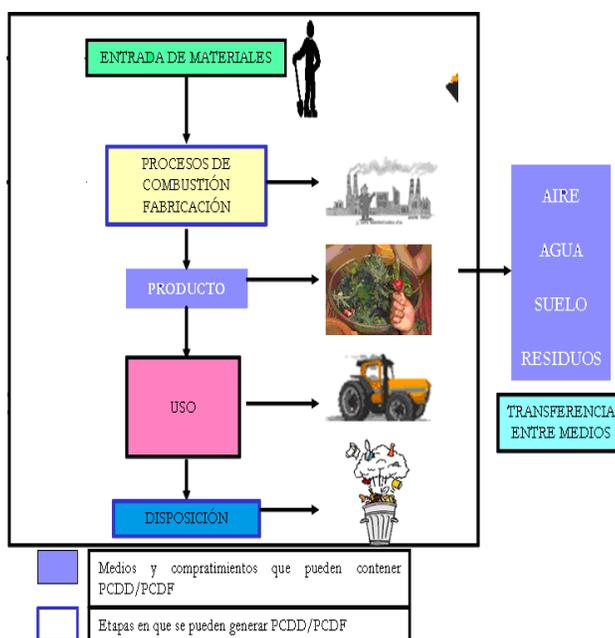


Figura 8. Distribución final de las PCDD y PCDF en el medio (PNUMA Productos Químicos, 2005).

1.4. Química de la Formación de PCDD y PCDF

Los PCDD/PCDF se forman en los procesos térmicos, cuando las cuatro condiciones que se señalan a continuación se encuentran presentes y en combinación (PNUMA Productos Químicos, 2005):

- Alta temperatura: durante enfriamiento de gases de combustión en un rango de temperatura de 200 °C - 450 °C y/o combustión incompleta.
- Carbón orgánico: por tratarse de una molécula orgánica, es necesaria la presencia de sustancias que contengan carbón, el cual puede provenir de diversas fuentes.
- Cloro: el cual puede encontrarse como cloro molecular, como HCl, o formando parte de compuestos halogenados.
- Oxígeno: este constituye otro de los factores indispensables requeridos para la formación de PCDD y PCDF. Puede encontrarse en forma libre, aún en procesos de combustión ineficientes.

1.4.1. Mecanismos de Formación de las PCDD y PCDF

Aún y cuando se han realizado una gran cantidad de investigaciones para entender y establecer las vías o mecanismos de formación de las PCDD y los PCDF, todavía no se tiene totalmente esclarecido cómo ocurre esta formación (Pacific Air & Environment, 2002), debido a la complejidad de dichos mecanismos.

Para algunos procesos de combustión, entre los cuales se puede citar como ejemplo la incineración de desechos, se han propuesto varias rutas de reacción fundamentales, reacciones homogéneas en fase gas y reacciones heterogéneas, dentro de las cuales se incluyen los procesos catalíticos:

1.- *Vías de formación de PCDD/PCDF en fase gas*: Un análisis termoquímico de la cinética de reacción, combinado con propiedades termodinámicas, realizado por Ritter y Bozzelli, ha sido utilizado para estudiar las posibles vías de formación de PCDD/PCDF en la fase gas; dicho análisis conduce a la hipótesis de que la formación de dioxinas y furanos clorados involucra la eliminación unimolecular de ácido clorhídrico (HCl) o pérdidas de cloro (Cl), las cuales ocurren seguidas por la adición de radicales hidroxilo. Las constantes de equilibrio para estas reacciones han sido calculadas, y fuertemente favorecen la formación de PCDD/PCDF como productos.

Aunque el entendimiento de la formación de PCDD/PCDF en fase gas es importante, la formación de estas especies a partir de procesos catalíticos es considerada la mayor fuente de contribución a la formación de PCDD/PCDF en procesos de combustión.

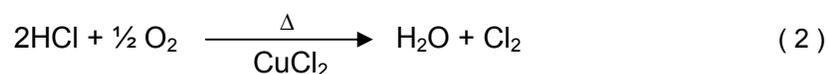
2.- *Vía compuestos precursores*: donde los PCDD/PCDF pueden generarse por la descomposición térmica y se generan a altas temperaturas (>400 °C, y más efectivamente alrededor de 750 °C) el reordenamiento molecular de hidrocarburos aromáticos clorados (clorofenoles, y bifenilos policlorados), que tienen un parecido estructural con la molécula de PCDD/PCDF (Casanovas, 1996; Pacific & Air Environment,

2002; COCHILCO, 2006; PNUMA Productos Químicos, 2005). Estos precursores pueden pasar a la fase gas junto con los gases emitidos de la combustión, o se pueden adsorber en superficies de cenizas volantes, u otras, dando lugar en mayor proporción, a reacciones heterogéneas superficiales, que a las reacciones homogéneas en fase gas.

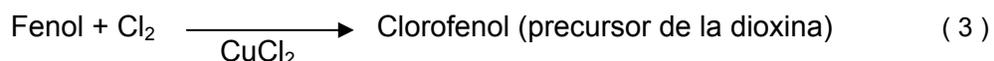
Vogg, Metzger y Stieglitz (1987), propusieron reacciones de oxidación como una posible vía de formación de dioxinas y furanos durante la incineración de desechos. Dichas reacciones fueron verificadas por estudios realizados por Karasek y Dickson, en 1987, y por Gullett, Bruce, Beach, y Drago (1992), dando la mayor importancia a la formación de dioxinas y furanos en las regiones de post-combustión del incinerador en el siguiente orden:

Paso 1: El HCl gaseoso se deriva como un producto de la combustión de materiales combustibles heterogéneos, los cuales contienen abundantes compuestos orgánicos clorados y cloro molecular.

Paso 2: La oxidación del HCl, con cloruro de cobre (CuCl₂) como catalizador produce cloro gaseoso libre por la vía de la reacción Deacon como se muestra a continuación:



Paso 3: La cloración de compuestos fenólicos (provenientes de la combustión de lignita o proveniente de otras fuentes), adsorbidos en la superficie de las cenizas para formar el precursor de la dioxina, como se muestra a continuación:



Paso 4: El precursor clorado de la dioxina (ej. clorofenol), es oxidado, con cloruro de cobre como catalizador, para producir PCDD, PCDF y cloro, como producto de la ruptura y rearreglo molecular del precursor según la reacción 4:



Además del cloruro cúprico, existen otros metales que pueden catalizar las reacciones anteriormente descritas, tales como el hierro y el níquel, entre otros.

2. *Vía síntesis de novo*, en la cual las dioxinas y los furanos se forman a partir de sustancias que tienen poco parecido con la estructura molecular de las dioxinas y furanos o compuestos intermediarios, halogenados y no halogenados, que actúan como precursores para su formación (incluyen sustancias tan diversas como productos de petróleo, plásticos clorados como el PVC, plásticos no-clorados como el poliestireno, la celulosa, lignina, coque, carbón y ácido clorhídrico gaseoso), y ocurre en la llamada zona fría del proceso de combustión (regiones fuera de la zona de combustión y deficientes de

oxígeno), durante los procesos de condensación o enfriamiento de las emisiones gaseosas resultantes donde los gases de combustión se han enfriado hasta temperatura comprendida entre 200 y 350°C (Pacific & Air Environment, 2002; COCHILCO, 2006; PNUMA Productos Químicos, 2005; PNUMA Productos Químicos, 1999).

El mecanismo general que describe el proceso de formación de los PCDD/PCDF vía síntesis de novo, se ilustra en la Figura 9 y fue observado y descrito por primera vez por Vogg, Metzger y Stieglitz, en 1987.

De acuerdo a la Figura 9 el oxígeno del aire se difunde a través de los poros de las partículas de la ceniza, donde reaccionan con el carbón contenido en éstas. Este carbón es el que se encuentra en contacto directo con los sitios catalíticos que contienen el cloro. Aunque el mecanismo detallado de las reacciones entre el oxígeno, el cloro y el carbón no ha sido aún dilucidado del todo, diferentes investigaciones han podido establecer que las reacciones de oxidación son catalizadas por metales, en conjunción con la transferencia de cloro; por ejemplo el cloruro férrico.

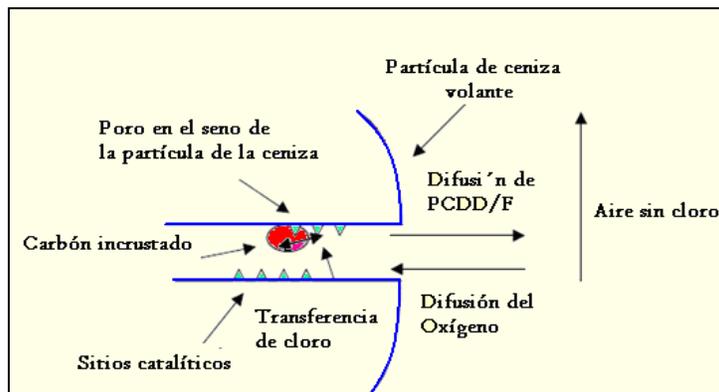


Figura 9. Esquema general del mecanismo de formación de PCDD/PCDF vía síntesis de novo (Environment Australia, 1999).

Parte de las PCDD/PCDF formadas, a través de la Síntesis de Novo o vía precursores, se difunden en la fase gas, mientras que el resto permanece en las cenizas o superficies catalíticas, siendo éstas un receptor importante de cantidades de PCDD/PCDF. En la Figura 10, se presenta un diagrama de las posibles vías de formación de PCDD/PCDF y la interacción entre ellas, reportada para procesos de combustión.

La importancia relativa de estos mecanismos probablemente esté aún en discusión, sin embargo, todo parece indicar que el mecanismo primario para la formación de PCDD/PCDF cuando se opera a elevadas temperaturas (> 400 °C) es la vía precursores, mientras que la síntesis de novo, parece ser el mecanismo dominante cuando se opera a bajas temperaturas (200-350 C), siendo la vía de formación en fase gas, la menos relevante (Environment Australia, 1999). Sin embargo, los mecanismos mencionados

anteriormente, no deben considerarse mutuamente excluyentes (Pérez, Espinel, Ocampo y Londoño, 2001).

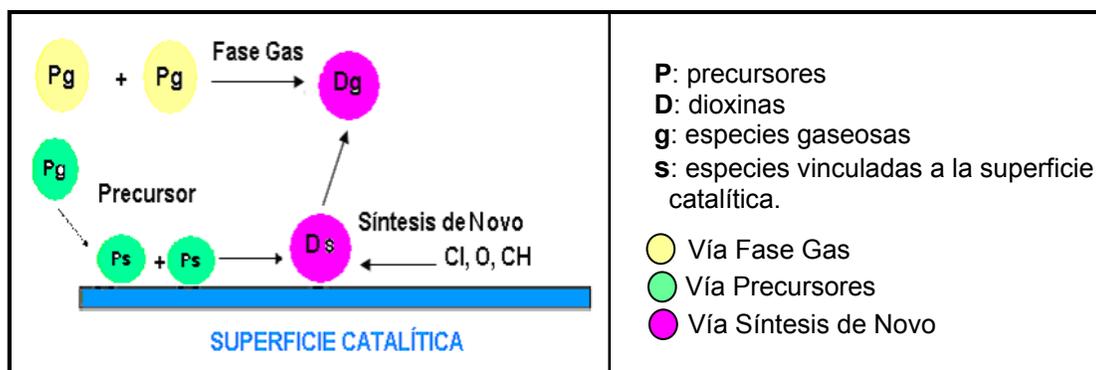


Figura 10. Esquema de las vías que conducen a la formación de dioxinas y furanos en procesos de combustión (Environment Australia, 1999).

1.4.2. *Parámetros que influyen en la formación de PCDD y PCDF*

Existen numerosos factores, entre los cuales se encuentran la temperatura, tiempo de residencia, presencia de precursores, presencia de cloro, azufre y oxígeno, tipo de metales presentes, el tipo de combustible y partículas de carbón, entre otros, que influyen y afectan el potencial de formación de PCDD y PCDF. A continuación se presenta una breve explicación de algunos de estos factores en función de su relevancia:

- La Temperatura

La temperatura es uno de los factores más importantes que intervienen en la formación de los PCDD/PCDF. Como ya ha sido mencionado, de acuerdo a sus propiedades y características químicas y termodinámicas, la formación de estas sustancias se ve favorecida dentro de un rango de temperaturas comprendido entre 200 y 800 °C. Por debajo de los 200 °C las reacciones de formación no se llevan a cabo, mientras que por encima de los 800-1000 °C dichos contaminantes son destruidos (Pérez et al, 2001).

La mayoría de los experimentos que se han realizado para estudiar los efectos de la temperatura en la formación de PCDD/PCDF, por lo general se han hecho en un rango de temperaturas comprendido entre 180 y 550 °C (UNEP, 2003). Sin embargo, el rango óptimo de temperatura para la formación de estos compuestos aparentemente sigue en discusión (Pacific Air & Environment, 2002).

La evidencia experimental sugiere que a temperaturas comprendidas dentro del rango de 500-800 °C se promueve la formación de PCDD en fase gaseosa (Babushok, V.I. y Tsang, W., 2003). También se sabe, que la pirólisis a temperaturas mayores de 700 °C ocasiona una destrucción del 99% de los precursores (por ej.: bifenilos policlorados) y la inhibición de la formación de las PCDD (Gordon, 2002). Otros estudios han reportado que el rango

óptimo para la formación vía catalítica está comprendido entre 300 y 500 °C (Pacific Air & Environment, 2002).

- Fuentes de carbón

El efecto del origen del carbón que participa en la formación de PCDD y PCDF, es uno de los factores más importantes. El hollín, por ejemplo, es menos reactivo que el carbón vegetal. El grafito produce sólo cantidades menores de PCDD/PCDF posiblemente debido a que el entramado de grafito es más resistente al ataque del cloro y del oxígeno que la estructura ya perturbada de grafito de otras muestras de carbón.

- Precursores

Entre los compuestos organoclorados que pueden actuar como precursores para la formación de dioxinas y furanos, los más importantes son los clorobenzenos, después los cloronaftenos, bifenilos policlorados y fenoles. Diversos autores, entre los que se encuentran Karasaek y Dickson (1987) y Milligan y Altwicker (1996), en estudios realizados, sugieren que estos compuestos clorados actúan como precursores de los PCDD/PCDF a través de una dimerización que se produce cuando son condensados sobre ceniza volátil. (Manual de Operaciones de PDVSA, s.f.; Fuster, 2002).

- Oxígeno o Relación aire/combustible

La disponibilidad de oxígeno es función de la relación aire/combustible y de la eficiencia de la mezcla aire/combustible. Si no se provee suficiente oxígeno o la mezcla aire/combustible es deficiente, se tendrá como resultado condiciones de combustión pobres y por ende se promueva la formación de PCDD/PCDF (Gordon, 2002).

La presencia de oxígeno molecular en la corriente de gas es esencial para la síntesis de Novo, y la tasa de formación aumenta con la concentración de oxígeno. A través de experimentos de laboratorio y experimentos a gran escala se ha concluido que el incremento de la concentración de oxígeno de 0 a 10% resulta en un incremento en la formación de PCDD/PCDF (UNEP, 2003).

- Especies cloradas

Se ha establecido como regla general que el cloro debe estar presente para que ocurra la formación de los PCDD/PCDF y las tendencias generales indican que, un incremento en la concentración de cloro de la alimentación de un proceso aumenta las posibilidades de su generación.

Estudios realizados por diversos autores (Gordon, 2002) sobre el efecto de las especies cloradas en la formación de PCDD y PCDF demostraron que estas son emitidas por la combustión del carbón, solo cuando el cloro se encuentra adherido al mismo y ocurre la combustión en presencia de HCl. Sin embargo, la cloración de compuestos aromáticos se produce con mucha facilidad en presencia de Cl₂.

A temperaturas por encima de los 250 °C, el HCl clora las dibenzodioxinas, libres de cloro, o el tolueno cuando se adsorben en las cenizas. En ausencia de cenizas el Cl₂ es cuatro veces más eficiente que el HCl en la cloración de estos compuestos. En cualquier caso, el

cloro gaseoso fue encontrado como el agente clorador más eficiente en el caso de la formación de las PCDD y PCDF (UNEP, 2003; Fuster, 2002).

- Tiempo de Residencia

El tiempo de residencia necesario para la formación de las PCDD y los PCDF se encuentra en el rango de 1,5 a 2 segundos. Sin embargo, es importante destacar que el tiempo de residencia y la temperatura de combustión están relacionados. A mayor tiempo de residencia, mayor será la formación de dichos contaminantes, siempre y cuando la temperatura se mantenga dentro de los rangos favorables para la formación (200-800 °C) (UNEP, 2003). Si se trata de estudiar su destrucción, a mayor temperatura de combustión menor es el tiempo de residencia requerido para la destrucción de las mismas. De este modo, una fuente de baja temperatura requerirá largos tiempos de residencia para la destrucción de las PCDD/PCDF.

- Presencia de Metales

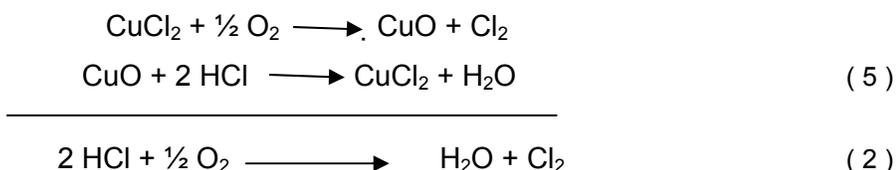
Los iones divalentes de cobre tienen un fuerte efecto catalítico sobre la formación de PCDD y PCDF, mientras los iones divalentes de hierro, zinc, potasio, sodio y plomo parecen tener menores efectos (Ministry for the Environment of New Zealand, 2006).

Algunos estudios han demostrado también que el manganeso y el níquel (Ni), también pueden servir como catalizadores para la formación de dioxinas y furanos (Schmid, Elser and Ströbel, 2000). También se han estudiado los efectos catalíticos de otros metales clorados como el $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $MnCl_2$, $HgCl_2$, $CdCl_2$, $NiCl_2$, $SnCl_2$, $PbCl_2$ y $CuCl_2$. De todos estos compuestos sólo el $CuCl_2$ parece tener un efecto significativo en la formación de PCDD/PCDF. En estudios posteriores se encontró que el $FeCl_3$ puede catalizar la formación de PCDD y PCDF sólo si se encuentra en grandes cantidades (Olie et al, 1997).

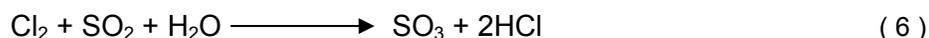
- Relación azufre/cloro

Según Griffin (1986), la combustión de materiales fósiles genera muchos menos PCDD/PCDF que la combustión de residuos sólidos urbanos, debido a la influencia de la relación azufre/cloro en la formación de los contaminantes, en la cual el combustible fósil presenta una relación azufre-cloro de 5:1, mientras que en el residuo urbano esta relación es de 1:3.

Esta segunda relación permite formar cloro molecular de acuerdo con la reacción Deacon, catalizada por metales. El cloro molecular sería considerado responsable de la formación de dioxinas vía síntesis de Novo según las siguientes reacciones químicas (Fuster, 2002).



Sin embargo, en el combustible fósil, como el carbón, aceite crudo, y gases, donde el azufre se encuentra en exceso, el cloro reacciona con el dióxido de azufre para formar trióxido de azufre y ácido clorhídrico.



En ese sentido Griffin, pudo establecer que la reacción (6) domina sobre la (2), inhibiendo la formación de carbón y por ende la formación de PCDD y PCDF (UNEP, 2003; PNUMA Productos Químicos, 2005).

- Otros Parámetros

Algunos parámetros adicionales a los mencionados anteriormente, han sido reportados como favorables para la formación de PCDD/PCDF en procesos de combustión. Sin embargo, la información cuantitativa no se encuentra disponible.

Un aspecto adicional tan importante como la presencia de cloro, la temperatura de reacción, los catalizadores de cobre y los compuestos precursores en la formación de PCDD/PCDF, es la transferencia de masa. Se ha reportado que la velocidad del proceso de formación de PCDD/PCDF es controlada, no por la cinética química, sino por la transferencia de masa o los procesos de adsorción. Una muestra de esto es que la velocidad de reacción del cloro (proveniente del HCl) con materiales carbonáceos provenientes de la superficie de la ceniza para formar PCDD/PCDF, es mucho más rápida que la del proceso de adsorción en el intervalo de temperatura de formación (Pérez et al, 2001).

1.5. Fuentes de Generación y liberación de PCDD y PCDF

Las dibenzo-p-dioxinas policloradas y los dibenzofuranos policlorados (PCDD/PCDF) son contaminantes orgánicos, que pueden ser detectados en todos los compartimientos del ecosistema global. Hasta el momento no se asocia ningún tipo de producción intencional y aplicación útil, es decir se forman como productos secundarios indeseables en numerosos procesos industriales y de combustión (Fiedler et al. 1990).

Desde que en 1980 se publicara la primera revisión sobre formación y fuentes de PCDD/PCDF en la literatura internacional, han sido reportadas varias fuentes de generación de PCDD y PCDF (Hutzinger y Fiedler 1993), clasificadas en tres tipos (Casanovas, 1996; Productos Químicos PNUMA Productos Químicos, 2005):

- Fuentes primarias, que se encuentran relacionadas a procesos industriales, entre los cuales se incluyen los procesos químicos, los procesos térmicos y de combustión.
- Fuentes secundarias, que pueden surgir por la transferencia desde las fuentes primarias a otras matrices e ingresar al medio ambiente, y dentro de las cuales se incluyen las fuentes reservorio. Se consideran como reservorios todas las matrices donde ya existen dioxinas y furanos, o bien en el ambiente o como productos y tienen la posibilidad de permitir que los PCDD/PCDF vuelvan a pasar al ambiente. Es importante destacar que los PCDD/PCDF que se encuentran en esos reservorios no

son de nueva formación sino que se han concentrado a partir de otras fuentes (PNUMA Productos Químicos, 1999).

- Fuentes provenientes de la formación biológica, obtenida de ciertas reacciones enzimáticas donde se pueden dimerizar los clorofenoles transformándolos en PCDD/PCDF. Sin embargo, por comparación con las fuentes químicoindustriales y la combustión, ésta formación parece ser insignificante.

En el 2001, se publicó un trabajo de evaluación más detallado en relación a las actividades industriales y otras fuentes potenciales de liberación de PCDD y PCDF, el cual se denominó "*Instrumental normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos*" publicado por Productos Químicos del PNUMA (conocido comúnmente como **Toolkit**), el cual listó categorías de fuentes generadoras de PCDD/PCDF, a partir de la experiencia acumulada de los países que han realizado inventarios y mediciones de estos contaminantes (Fiedler, 1998, PNUMA Productos Químicos, 2005). De acuerdo al mencionado instrumental, las liberaciones de PCDD y PCDF proceden de cuatro tipos distintos y tres están relacionadas a procesos:

- Procesos de producción química – por ejemplo, la producción de fenoles clorados y la oxícloración de la mezcla de alimentación para la fabricación de ciertos solventes clorados, o la producción de pasta y papel usando cloro elemental para el blanqueo;
- Procesos térmicos y de combustión – incluida la incineración de desechos, la combustión de combustibles sólidos y líquidos, y el procesamiento térmico de metales; donde se forman PCDD/PCDF en cantidades trazas.
- Procesos biogénicos, que pueden formar PCDD/PCDF a partir de precursores tales como el pentaclorofenol.
- Formación previa, por la existencia de fuentes reservorio, tales como antiguos basurales de desechos contaminados, tierras y sedimentos que pueden haber acumulado PCDD/PCDF durante largos períodos de tiempo.

Las principales categorías de fuentes y vías o vectores de liberación de PCDD/PCDF indicadas en el Instrumental o Toolkit, y reconocidas a escala global, se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6. Principales Categorías de Fuentes de Liberación de PCDD y PCDF
(PNUMA Productos Químicos, 2005)

Nº	Principales categorías de fuentes	Aire	Agua	Tierra	Productos	Residuos
1	Incineración de desechos	x				x
2	Producción de metales ferrosos y no ferrosos	x				x
3	Generación de energía y calefacción	x		x		x
4	Producción de minerales	x				x
5	Transporte	x				x
6	Procesos de combustión incontrolados	x	x	x		x
7	Producción y uso de sustancias químicas y bienes de consumo	x	x		x	x
8	Varios	x	x	x	x	x
9	Evacuación	x	x	x		x
10	Identificación de posibles puntos calientes	Registro probable que irá seguido solamente de una evaluación específica de lugar				

NOTA: Las "X" indican cuáles son las principales vías de liberación de cada categoría.

Las categorías antes señaladas, son suficientemente amplias como para abarcar gran variedad de industrias, procesos y/o actividades generadoras/liberadoras de PCDD/PCDF, agrupadas de acuerdo a características comunes y de fácil manejo. A su vez cada categoría, se identifican procesos o subcategorías, representando por sí misma a todo un sector industrial.

En la categoría de producción y uso de sustancias químicas y bienes de consumo la liberación de dioxinas y furanos puede deberse a la entrada de PCDD/PCDF junto con las propias materias primas o a su formación durante los procesos productivos. Dentro de esta categoría se incluyen diversos procesos como la producción de pasta/pulpa de papel, industria química, **industria del petróleo**, producción textil y refinado de cuero.

Es en esta categoría, donde se incluye a la industria del refinado de petróleo, reportando como fuente potencial de PCDD/PCDF a la regeneración del catalizador, utilizado este para el termofraccionamiento catalítico de las grandes moléculas de hidrocarburo en moléculas más pequeñas y ligeras (Beard et al.1993)

1.5.1. Estimación de la generación y liberación de PCDD PCDF

El cálculo de estimación de las liberaciones anuales de una fuente de PCDD/PCDF para todos los vectores ambientales (medida en μg de EQT), fue propuesto por Fiedler et al. en 1990, a través de una ecuación matemática, que relaciona proporcionalmente lo que se denomina tasa de actividad o unidad de material de insumo procesada o de producto producido (por ejemplo, toneladas o litros al año) por un factor de emisión asignado, para cada vector de liberación (aire, agua, tierra, producto, residuo). En resumen el cálculo sería:

$$I \text{ PCDD/PCDF} = fe \times Ta \quad (7)$$

donde:

I PCDD/PCDF: Intensidad de la fuente (Liberaciones de PCDD/PCDF al año)

fe: factor de emisión calculado (en aire)

Ta: Tasa de actividad

Los factores de emisión pueden definirse como la relación entre la cantidad de contaminante emitido a la atmósfera y una unidad de actividad, expresadas en unidades de masa de contaminante emitido por unidad de proceso. Como unidades de proceso se emplean términos como el consumo de energía, el consumo de materia prima, las unidades de producción, el calendario de operación, o el número de dispositivos ó las características de éstos (PNUMA, 1999).

En 1997 la United States Environmental Protection Agency (USEPA) produjo el informe "locating and estimating Air Emissions from Sources of Dioxins and Furans", documento precursor de la evaluación sistemática de este tipo de contaminante.

Posteriormente en 1999, se realizó una revisión de la información relacionada a las liberaciones de PCDD y PCDF, por parte de la División de Productos Químicos, del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), logrando identificar algunos datos disponibles procedentes de países como: Austria, Bélgica, República Checa y República Eslovaca, Dinamarca, Francia, Alemania, Hungría, Suecia, Suiza, Países Bajos, Reino Unido, Australia, Japón, Nueva Zelanda, Corea del Sur, Canadá y los Estados Unidos de América (Fiedler,2003).

Con la publicación del Instrumental o Toolkit en el año 2001, se obtuvo a escala internacional, una metodología para la evaluación sistemática y predictiva de diferentes procesos y actividades potenciales generadores y liberadoras de las PCDD y PCDF, permitiendo el desarrollo y evaluación de inventarios nacionales de estos contaminantes y asegurar que estos resulten comparables y transparentes entre los diferentes países.

Por otra parte, el Instrumental reúne los datos de actividad necesarios para clasificar procesos y actividades en clases, de acuerdo a su tecnología o desempeño, a efectos de proveer los respectivos factores de emisión y la debida orientación en la estimación de las liberaciones de PCDD y PCDF.

Las tecnologías de Clase 1 o “Deficiente” en todos los procesos de alta temperatura tienen las siguientes características (en la mayoría de los casos una combinación de estas): pequeñas cámaras de combustión, bajas temperaturas en los quemadores/cámara de combustión, la cámara es estática, la operación es “batch” (por lotes), etc. A medida que el proceso mejora, el tamaño del quemador aumenta, se incrementan la temperatura y la turbulencia, existe una cámara de post-combustión, el ingreso de material es más limpio, mejor mezclado o menor, y la eficiencia de la combustión total es mejor. De esta forma la clase aumenta y así sucesivamente hasta alcanzar la mejor técnica o práctica disponible. Como consecuencia de la mejora del proceso, conducirá a la aplicación de un factor de emisión menor y por ende disminuirá la formación de PCDD/PCDF (PNUMA Productos Químicos, 2005).

Con la información prevista en el instrumental, así como datos específicos de los procesos o actividades, se caracterizan, cuantifican y en último término, clasifican las fuentes de liberación de PCDD/PCDF identificadas en un determinado país o región. Posteriormente, se calculan las liberaciones sobre la base de la información obtenida y a través de la ecuación propuesta por Fiedler et al.

No obstante, los factores de emisión que se reportan en el instrumental del PNUMA, fueron establecidos para algunos procesos industriales donde las liberaciones más significativas y frecuentes fueron medidas en algunos países desarrollados (Buckland, Ellis y Dyke, 2000; Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force, 1999; UNEP, 2003) y no todos estos factores de emisión son aplicables a diferentes condiciones y realidades en los países, o peor aun, no se dispone en algunos casos de suficiente información para su proposición.

1.6. Medidas Globales para el control de las emisiones de PCDD y PCDF.

En mayo de 1995, el Consejo de Administración del Programa de las Naciones Unidas para el Medioambiente (PNUMA) adoptó en Nairobi, la decisión 18/32 referente a la necesidad de adoptar medidas internacionales para reducir y eliminar las liberaciones y emisiones de contaminantes orgánicos que fueran persistentes en el ambiente. En consecuencia, se desarrollaron diversas reuniones en Comités Intergubernamentales de negociación para definir y desarrollar un acuerdo internacional para abordar este tema.

Partiendo de la convocatoria realizada por el PNUMA en 1997, se celebraron desde entonces cinco sesiones de trabajo del Comité Intergubernamental de Negociación, obteniendo el principal resultado el 23 de mayo de 2001 con la firma oficial del **Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes**, cuyo objetivo global persigue proteger la salud humana y el medio ambiente frente a estos contaminantes.

Actualmente 153 países son signatarios y 157 lo han ratificado, incluida la República Bolivariana de Venezuela, que firmó su adhesión el 25 de Mayo de 2001 y lo ratificó mediante la publicación de la Ley aprobatoria sobre contaminantes orgánicos persistentes (COP), en Gaceta Oficial N° 38.098 el 03 de enero de 2005.

En el Convenio se listan y prevén acciones y medidas de minimización y eliminación de la producción, uso y liberación de una lista inicial de 12 COP, entre los que se encuentran 9 plaguicidas (aldrin, clordano, DDT, dieldrina, endrina, mirex, heptacloro, hexaclorobenceno y toxafeno), Bifenilos policlorados (BPC), y **las dioxinas y furanos** (www.pops.int).

Para reducir las emisiones al medio ambiente y llevar al mínimo la exposición humana a los PCDD/PCDF, el Convenio establece, que habrá que recurrir a medidas indirectas, para identificar las fuentes generadoras o potenciales, y establecer tecnologías y mediciones para la reducción al mínimo o la eliminación de esas fuentes.

Por consiguiente, uno de los principales compromisos de los países partes de la Convención, es la realización de inventarios nacionales que permitan identificar y cuantificar las fuentes de COP, incluidas las generadas en forma no intencional (PCDD y PCDF) y utilizarlos para la evaluación y seguimiento consistente en el tiempo.

Sin embargo, el número de inventarios de emisiones nacionales de PCDD/PCDF existente es deficiente y se ocupan sólo de las emisiones de PCDD/PCDF a la atmósfera. No existe una cobertura suficiente para poder calcular las emisiones globales de PCDD/PCDF. Se está tratando de identificar las fuentes de dioxinas en regiones en las que no se dispone de información, como es el caso de África, América Central y del Sur.

Por su parte, la República Bolivariana de Venezuela, a través del Ministerio del Poder Popular para el Ambiente, desarrolló en el 2007 el inventario nacional preliminar de PCDD y PCDF, empleando para ello el instrumental normalizado del PNUMA, adoptado por la Convención de Estocolmo. De los resultados disponibles, se encuentran identificadas y estimadas 88% de las fuentes de liberación de dioxinas y furanos que se encuentran en el país, con un total de 1100,445 de EQT/a. En la Figura 11 se resumen estos resultados.

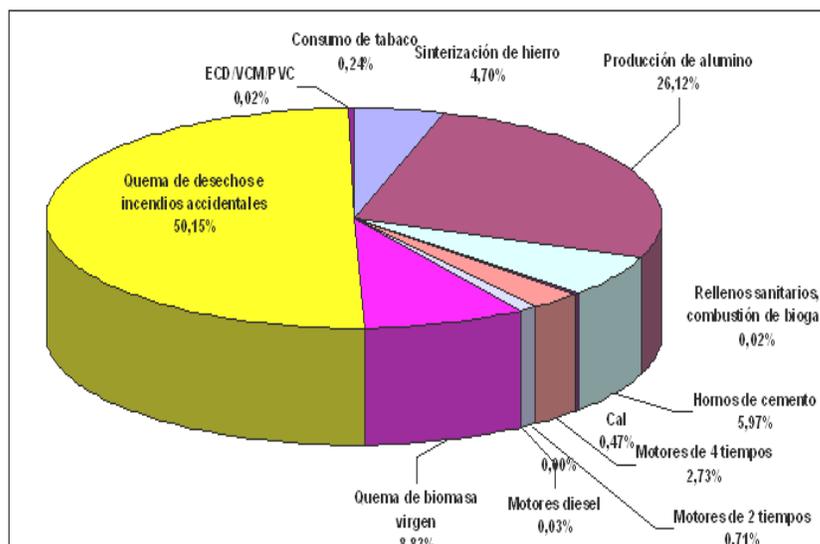


Figura 11. Inventario Preliminar de PCDD y PCDF en la República Bolivariana de Venezuela (MPPAMB, 2007).

Como se observa en la Figura 11, la principal fuente de emisión de estos contaminantes es la quema de desechos en vertederos incontrolados, seguido por la producción de aluminio, la quema de biomasa, hornos cementeros y la sinterización del hierro, entre otras contribuciones menores.

Sin embargo en la estadística de evaluación de PCDD y PCDF nacional, no se encuentran incluidos los procesos de la industria petrolera, la cual es de gran relevancia para establecer la línea base nacional en cuanto a las emisiones potenciales de PCDD y PCDF, considerando que esta actividad económica es una de la más importantes. (MPPAMB, 2007).

Este vacío corresponde a las limitaciones de información tanto de los factores de emisión del instrumental para su estimación, así como de datos en cuanto a mediciones de los contaminantes y a los procesos de la industria petrolera. En este sentido, se consideró relevante el aporte de esta investigación, en cuanto a la evaluación preliminar de una de las fuentes de PCDD/PCDF señaladas a escala global y existente en el país, como es la regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas en una de las plantas nacionales, e impulsar otros estudios en esta materia.

2. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR EN LA REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

2.1. Proceso de Reformación Catalítica de Naftas

Los motores de combustión interna, funcionan adecuadamente cuando la onda de expansión iniciada por la chispa de la bujía se mueve rápidamente y suavemente por la cámara de combustión. Esto requiere que el combustible empleado posea un alto poder antidetonante, es decir un elevado número de octano de la nafta, a fin de asegurar la estabilidad de su encendido hasta el momento en que ocurre la chispa. Sin embargo, las naftas extraídas directamente de la destilación primaria del crudo, suelen tener moléculas lineales, que tienden a detonar por presión.

Para mejorar la calidad en cuanto al octanaje de la nafta pesada, y ser mezclada en gasolinas de motor de gran rendimiento, se desarrolló en la industria de la refinación del petróleo, un proceso encargado de "reformar" dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas, que son más compactas y no generan este efecto detonante (De Raas, 1986).

El proceso de reformación de naftas puede realizarse de dos maneras: mediante calor, denominada reformación térmica (la cual actualmente es muy poco utilizada) o mediante calor y la presencia de un catalizador, denominada en este caso reformación catalítica y cuyo uso está extendido a nivel mundial.

En la reformación catalítica, la nafta se somete a reacciones químicas complejas a altas temperaturas (entre los 450 a 530 °C) y a presiones de bajas a medianas (3,5 a 35 atm), para obtener un producto con alto contenido de aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos (conocidos comúnmente como BTX, que son de gran utilidad en la industria petroquímica), y en un menor grado isoparafinas (De Raas, 1986), compuestos de alto número de octano y por ende de mejor capacidad antidetonante.

En la Tabla 7, se puede observar que el reformado catalítico es el componente de mayor contenido de aromáticos en un típico "pool" de naftas, de allí la importancia del proceso de reformación de naftas en cualquier esquema de refinación.

Tabla 7. Aromáticos y Olefinas en la Gasolina (Gary y Handwerk, 2001)

Componente	Porcentaje en el Pool	Porcentaje de Aromáticos	Porcentaje de Olefinas
Reformado	27.2	63	1
Nafta LSR	3.1	10	2
Isomerado	3.7	1	0
Nafta FCC	38.0	30	29
Nafta liviana de Coquificación	0.7	5	35
Nafta liviana de Hidrocraqueo	2.4	3	0
Alquilato	12.3	0.4	0.5
Polímero	0.4	0.5	96
n-butano	3.1	0	2.6

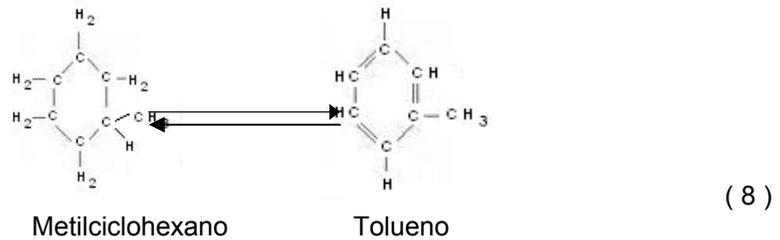
Los reformadores comerciales procesan básicamente naftas pesadas vírgenes y craqueadas de una gran variedad de características, pero la operación requiere además la presencia de hidrógeno para controlar la coquificación y el excesivo grado de aromatización. Por lo general, la necesidad de un reformado de alto octanaje requiere operar las unidades de reformación a los niveles más bajos de presión de operación y el uso de catalizadores de alta estabilidad.

A medida que el catalizador se desactiva, la severidad del proceso debe ser incrementada (lo cual se refiere básicamente a la mayor o menor temperatura de operación del reactor) para compensar la pérdida de la actividad del catalizador. De esta manera, el número de octano puede ser mantenido en el nivel deseado (Antos, Aitani, y Parera, 1995).

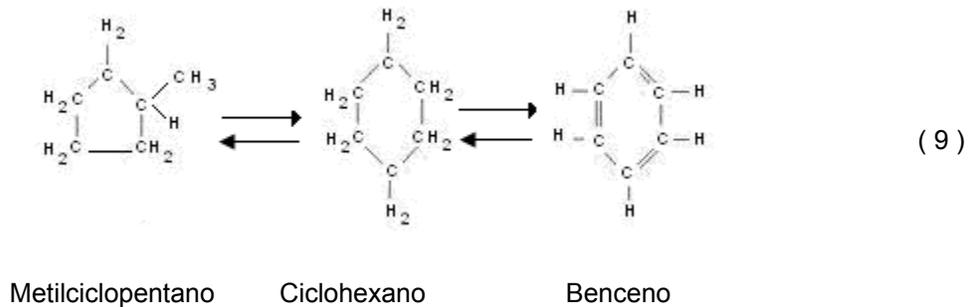
Las cuatro reacciones principales que toman lugar durante la reformación son: deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrociclización de parafinas a aromáticos, (estas primeras envuelven la generación de hidrógeno), posteriormente la isomerización y el hidrocraqueo.

- Reacciones de deshidrogenación (Gary y Handwerk, 2001): estas reacciones son altamente endotérmicas y causan una disminución de la temperatura a medida que la reacción progresa, además como sus velocidades de reacción son las más altas en el proceso de reformación, se requiere utilizar hornos entre los lechos catalíticos para mantener la temperatura de la mezcla en valores suficientemente altos (alrededor de 500°C) para que las reacciones ocurran hasta niveles de conversión convenientes. Las reacciones de deshidrogenación son:

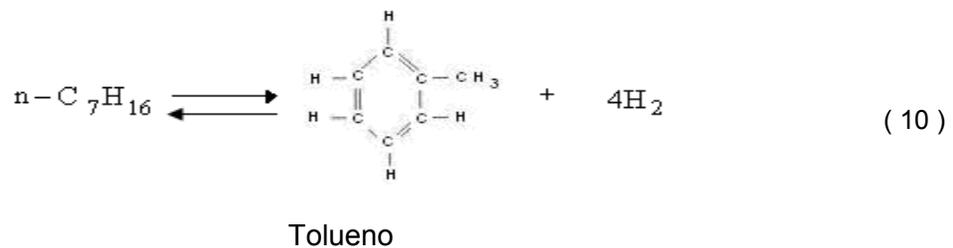
a. Deshidrogenación de alquilciclohexanos a aromáticos:



b. Deshidroisomerización de alquilciclopentanos a aromáticos:



c. Deshidrociclización de parafinas a aromáticos:

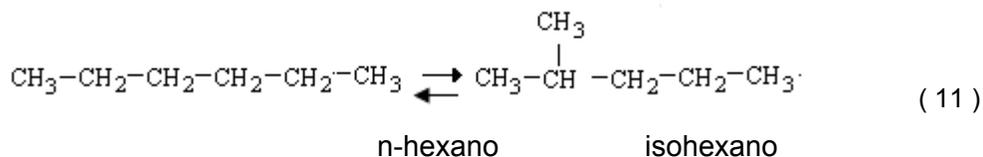


La deshidrogenación de los derivados del ciclohexano es una reacción mucho más rápida que las de deshidroisomerización de alquilciclopentanos o la de deshidrociclización de parafinas, no obstante, las tres reacciones ocurren simultáneamente y son requeridas para obtener las proporciones de aromáticos necesarias para lograr el octanaje requerido en el producto reformado.

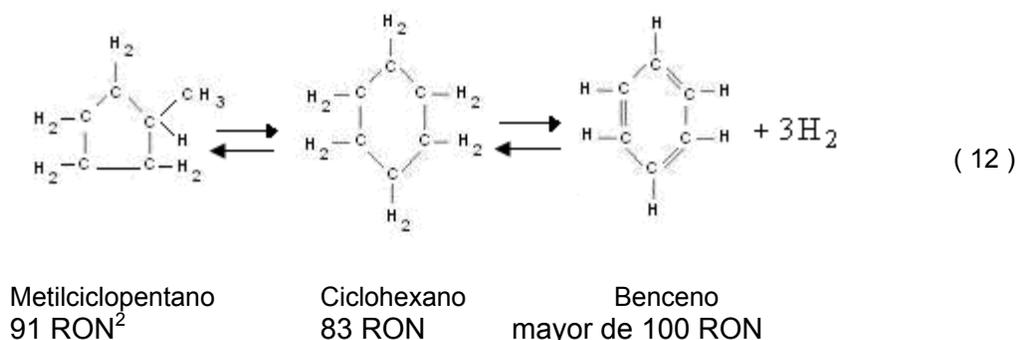
- Reacciones de Isomerización (Gary y Handwerk, 2001): la isomerización de parafinas y ciclopentanos usualmente generan productos de más bajo octanaje que

los aromáticos. No obstante, hay un incremento sustancial del mismo, en comparación con los componentes no isomerizados.

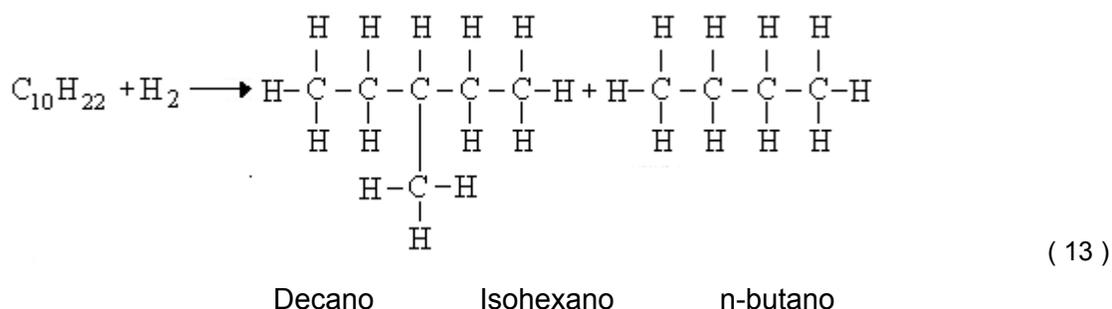
a. Isomerización de parafinas normales a isoparafinas:



b. Isomerización de alquilciclopentanos a ciclohexanos, y la posterior conversión a benceno:



- Reacciones de Hidrocraqueo (Gary y Handwerk, 2001): Las reacciones de hidrocraqueo son exotérmicas y generan como productos componentes líquidos livianos y gases. Hay reacciones relativamente lentas y por lo tanto la mayoría del hidrocraqueo ocurre en la última sección del reactor. La mayoría de las reacciones de hidrocraqueo incluyen reacciones de craqueo y saturación de parafinas, como se muestra a continuación.



Además de las reacciones descritas anteriormente, durante el proceso de reformación se llevan a cabo reacciones paralelas o no deseadas que conducen a la formación de residuos carbonáceos o coque sobre la superficie del catalizador, que causan una

² RON: Número de octano Research, el cual se mide en condiciones de bajas resoluciones

reducción en la actividad y selectividad de los productos deseados en el proceso, que es la reducción en el octanaje de los mismos. Estas reacciones no deseadas son: craqueo de parafinas y naftenos, desalquilación de aromáticos, dismutación de aromáticos y alquilación de aromáticos.

La unidad de reformación industrial está conformada por tres secciones: sección de pretratamiento de la alimentación, sección de reacción y sección de separación y estabilización del producto.

2.1.1. Pre-tratamiento de la alimentación

La alimentación, la cual está principalmente constituida por nafta pesada virgen o sintética, nafta craqueada o mezclas de éstas, es previamente sometida a un hidrotratamiento antes de entrar a la sección de reacción del reformador. El objetivo del pretratamiento es remover compuestos que son perjudiciales (venenos permanentes) para el catalizador (tales como arsénico, plomo y cobre) y reducir los venenos temporales del catalizador (tales como compuestos de azufre, oxígeno y nitrógeno).

El agua contenida en la nafta hidrotratada también es removida durante el pretratamiento porque su presencia conduce a la modificación de la acidez de los catalizadores de reformación.

2.1.2. Sección de Reacción

La sección de reacción de los reformadores convencionales consiste en un conjunto de varios reactores en serie (con frecuencia se requiere un tren de tres o cuatro reactores), con hornos recalentadores entre sí, para obtener un producto con el octanaje apropiado normalmente mayor de 90 RON.

En esta sección, la alimentación de nafta es mezclada con una corriente de reciclo de hidrógeno y calentada a la temperatura deseada antes de que entre al primer reactor. La mayoría de las reacciones que ocurren en esta sección son endotérmicas, por lo que se pudieran obtener mejores desempeños si se utilizaran reactores con zonas isotérmicas de reacción localizadas directamente en un horno. Los lechos de reacción son separados en un número de 3 a 4 zonas adiabáticas operando a unos 447-507 °C, con calentadores entre zonas para compensar la energía consumida por las reacciones y mantener el tren completo de reactores a una temperatura promedio constante.

En el primer reactor, ocurren principalmente las reacciones endotérmicas y muy rápidas, tal como la deshidrogenación de naftenos a aromáticos (Gary y Handwerk, 2001). El efluente de este primer reactor es recalentado y alimentado al segundo reactor, donde experimenta una deshidroisomerización de naftenos ciclopentánicos a una velocidad menor que en el primer reactor. En la última etapa de reacción, ocurren las reacciones de deshidrociclización (endotérmica) y de hidrocraqueo (exotérmica).

Debido a la alta velocidad de las reacciones iniciales, el primer reactor siempre es más pequeño que el segundo, mientras que el tercero y el cuarto son aún mayores (Antos et al, 1995; Juárez, Villafuerte-Macias, Díaz y González Arredondo, 2001).

Con el transcurrir del tiempo, las tecnologías asociadas a las secciones de reacción han evolucionando, siendo las principales diferencias entre éstas las relacionadas con el tipo de catalizador y regeneración empleada.

La selección de un sistema apropiado de reactores está basada en el objetivo operacional requerido en la unidad de reformación. Inicialmente, se usaban con frecuencia reactores de flujo axial descendente debido a razones económicas, para en el funcionamiento y mantenimiento de sus internos. No obstante, debido a las elevadas caídas de presión que se generaban en esos reactores, las tecnologías posteriores se inclinaron hacia el uso de los reactores con flujo radial y de lecho móvil descendente.

Las variables de proceso de una unidad de reformación son establecidas con base en la termodinámica y la cinética de las distintas reacciones que toman lugar, en su mayoría endotérmicas, así como las características de la alimentación. Esta alimentación suele ser naftas con un rango de ebullición de 92-227 °C, cuya composición genera un importante efecto en la temperatura del reactor, rendimiento y el octanaje del producto reformado (Antos et al, 1995).

2.1.3. Separación y Estabilización del producto

El efluente de la sección de reacción es enfriado y separado en corrientes líquidas y gaseosas. El producto gaseoso es una corriente rica en hidrógeno (60-90% mol) e hidrocarburos C_1 - C_4 . Una porción de este gas es reciclada hacia la entrada de la sección de reacción, donde se mezcla con la alimentación de nafta en una proporción de 5-10 moles de gas de reciclo por mol de nafta. La producción neta de hidrógeno puede ser purificada o no, dependiendo del uso posterior, para luego ser enviada a otras unidades de la refinería que lo requieran.

El producto líquido, comúnmente conocido como reformado, consiste de una mezcla de hidrocarburos C_5 a C_{10} , el cual es enviado a un estabilizador de producto, donde los hidrocarburos más volátiles y livianos (C_1 - C_4) son removidos del producto.

La estabilización es generalmente llevada a cabo en una columna operada a una presión adecuada para permitir condensación y reflujo del vapor de tope. Parte o todo el producto neto del tope es retirado como una corriente gaseosa.

2.2. Catalizador de Reformación Catalítica de Naftas y su Regeneración

En cuanto a los catalizadores empleados en reformación, estos pueden venir en forma ya sea de extrusados o de esferas de tamaño adecuado (ej. 1/16" ó 1/8"), con el propósito de ser resistentes a la atrición, evitar limitaciones de difusión, y tener caídas de presión aceptables. Tanto la actividad, la selectividad como la estabilidad del catalizador son factores claves del proceso de reformación.

El tipo de catalizador utilizado (monometálico o bimetálico) tiene un efecto significativo sobre el desempeño de la sección de reacción de reformación. La fase metálica (representada generalmente por el platino, o por sistemas bimetálicos que contienen además de platino, Re, Ir, Sn, Ge, etc.), está dispersa sobre un soporte sólido, generalmente de alúmina clorada, que provee la función ácida, lo que permite que ambas fases ayuden a catalizar las reacciones deseadas (catalizadores bifuncionales).

El componente metálico principalmente cataliza las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación y de hidrogenólisis, mientras que el soporte de alúmina clorada cataliza las reacciones de craqueo e isomerización. Las reacciones de deshidrociclización y la isomerización bifuncional, requieren de la participación de ambas funciones, ácida y metálica (Antos et al, 1995).

La ventaja del catalizador bimetálico sobre el monometálico, es su mayor estabilidad bajo las condiciones de reformación, mientras que una desventaja es su alta sensibilidad a los venenos, a perturbaciones en el proceso y su susceptibilidad a regeneraciones no óptimas.

Las tecnologías actuales de manufactura de catalizadores para unidades de reformación con regeneración continua del catalizador se han enfocado hacia el desarrollo de catalizadores que: a) Puedan resistir la alta severidad de operación. b) Tengan área de superficie lo suficientemente estable para soportar repetidas regeneraciones, c) Utilicen fases multimetálicas, d) Tengan mayor capacidad de retención de cloro y alta resistencia a pérdidas por desgaste o atrición. Todas éstas son características esenciales para la mejor eficiencia de un proceso con regeneración continua de catalizador.

2.2.1. Química de la Deposición del carbón sobre catalizadores de reformación

Durante el proceso de Reformación catalítica de Naftas, se producen reacciones secundarias, no deseadas, en las cuales se forman y se depositan sobre el catalizador un conjunto de estructuras orgánicas residuales o coque, que tienen la cualidad de ser lo suficientemente complejas como para ser muy estables a las temperaturas de operación del proceso de reformación catalítica de naftas, e influyen significativamente en la actividad, selectividad y finalmente la vida útil del catalizador (Novaro and Wang, 2004)

Un mecanismo de la formación de coque involucra ambas funciones, metálica y ácida, donde ocurren reacciones de deshidrogenación sobre el metal para formar compuestos insaturados, los cuales son precursores de coque altamente reactivos. Es en la parte ácida donde se condensan estos precursores y reaccionan para producir el coque.

Para catalizadores bifuncionales, se pueden obtener por lo menos dos tipos de coque diferentes, uno sobre las partes metálicas del catalizador y sus alrededores, y otro sobre el soporte de alúmina clorada (Novaro and Wang, 2004).

2.2.2. Regeneración de catalizadores de reformación coquificados

La naturaleza, reactividad y variación de los depósitos de coque en el catalizador, tiene un efecto significativo en las condiciones empleadas en las etapas de regeneración del catalizador, las cuales deben ejecutarse eficientemente para asegurar que el balance entre las dos funciones del catalizador se mantenga, logrando así garantizar un desempeño óptimo y un mayor tiempo de vida útil del catalizador.

El proceso de la regeneración de un catalizador coquificado está conformado por dos pasos:

- Eliminación del coque por combustión controlada con aire.

La quema del coque depositado sobre el catalizador se realiza en presencia de oxígeno y puede ser una operación compleja debido a que la sinterización del metal puede ser promovida a altas temperaturas.

La eliminación del coque comienza con la quema de los depósitos del mismo que se encuentran sobre el platino, a causa de la acción catalítica del platino y porque el depósito es rico en hidrógeno. La quema luego se expande al carbón que se encuentra en el soporte, por la acción de spillover de oxígeno, con una quema a más bajas temperaturas cuando hay más platino presente. La última parte del coque que se quema es la que se encuentra más distante del metal, sobre el soporte y es el coque más pobre en hidrógeno, lo que requiere de un período de tiempo más largo y mayor temperatura para que pueda ser removido.

- Rejuvenecimiento del catalizador

El objetivo del rejuvenecimiento del catalizador de reformación, es devolver al mismo a un estado, en el que las propiedades estén lo más cercano posible a las del catalizador fresco. Esto quiere decir, que luego de efectuarse la quema del coque en el catalizador, será necesario restaurar los metales a su estado reducido, aumentar los niveles de dispersión del metal, y llegar al nivel óptimo de la función ácida, lo cual se obtiene al adicionar cantidades específicas de compuestos clorados (Antos et al, 1995).

Para llevar a cabo estos objetivos, los pasos generales a seguir son, en primer lugar la redispersión, seguido de la reducción y la sulfuración.

- Restauración de la función ácida y dispersión metálica por cloración

El objetivo de la operación de redispersión es restaurar la distribución cristalítica del metal a sus condiciones iniciales. Los catalizadores de reformación son susceptibles a la sinterización, y como los cristales de metal aumentan su diámetro debido a esto (más de 10 Å), la actividad del catalizador disminuye. La aglomeración de los cristales del metal es causada principalmente por las altas temperaturas, la presencia de agua, aditivos, el coque y el azufre.

En general, la redispersión puede ser llevada a cabo, tratando al catalizador a altas temperaturas y colocándolo en contacto con una mezcla de oxígeno y compuestos clorados. El cloro no sólo estabiliza al catalizador Pt/Al₂O₃, sino que también se requiere para llevar a cabo la redispersión de los metales sinterizados.

Las especies presentes en la superficie de los catalizadores, tales como Pt⁴⁺O₄Cl_x.Al₂O₃ y Pt⁴⁺Cl_x.Al₂O₃, se han identificado como los agentes responsables de la redispersión. Estas especies están bien dispersas en la superficie de la alúmina, y se forman durante el tratamiento con O₂-Cl₂ o Cl₂, a temperaturas por debajo de los 650 °C. A mayores temperaturas, estas especies son inestables y como resultado se produce la sinterización. Aunque el rol del cloro en la redispersión del catalizador Pt/Al₂O₃ ha sido establecido, todavía no se conoce detalladamente el mecanismo de reacción para la formación de las especies nombradas anteriormente, que se encuentran en la superficie del catalizador. Sin embargo, el cloro presente en el soporte es suficiente para que ocurra la redispersión.

- Reducción con Hidrogeno

Después de realizarse el proceso de redispersión, los metales presentes en la superficie del catalizador se encuentran normalmente en un estado de oxidación, que requieren ser reducidos a su estado metálico elemental, para que el catalizador se encuentre activo.

La operación de reducción es realizada en presencia de hidrógeno a temperaturas que se encuentran en el rango de 450 a 500 °C. Para ello, en primer lugar se enfría el reactor y se remueven las trazas de oxígeno, a través de la despresurización de la unidad, con una purga de nitrógeno.

- Pasivación por Sulfuración

Los catalizadores de la reformación contienen algunas superficies que son extremadamente activas, por lo que pueden ocasionar una hidrogenólisis excesiva y ocasionar una rápida desactivación del catalizador. El propósito de la etapa de sulfuración es bloquear dichos lados activos, cuando la alimentación de hidrocarburos sea reiniciada. La operación puede ser llevada a cabo con la adición de sulfuro de hidrógeno o mercaptanos a la circulación de hidrógeno.

2.3. Tecnología de Reformación Catalítica de Naftas con regeneración continua del catalizador (CCR)

Los procesos de reformación catalítica de naftas se clasifican generalmente de acuerdo al tipo o a la tecnología empleada para la regeneración del catalizador. Esta clasificación corresponde a tres tipos: semiregenerativo, cíclico (regenerativo completo), o proceso regenerativo continuo. A continuación se ampliará únicamente información del proceso de regeneración continua, considerando que este es el proceso de interés para la investigación.

2.3.1. Proceso de Reformación con regeneración continua del catalizador (CCR)

A finales de los años 60, la compañía UOP (Universal Oil Products) comenzó a desarrollar estudios sobre el concepto de reformación catalítica continua, mayormente conocido por sus siglas en inglés CCR (Continuous Catalytic Regeneration), alcanzando para 1971 su materialización con la construcción de la primera unidad de reformación catalítica de este tipo (Antos et al, 1995) .

El concepto o la tecnología CCR, fue concebida para producir mayores cantidades de reformado de alto octanaje e hidrógeno de alta pureza, operando en un modo totalmente continuo, a baja presión, a severidades superiores a las del proceso cíclico (pero sin tener las desventajas de este) y en períodos cortos, lo que disminuye la deposición de coque sobre su superficie (Antos et al, 1995). De esta forma, se obtiene un catalizador que se comporta de una manera similar al fresco, que trabaja a menor temperatura y con buena selectividad.

El patrón básico de flujo a través de la unidad de reformación catalítica CCR es esencialmente el mismo de las unidades convencionales de lecho fijo. La diferencia fundamental radica en que durante el proceso de reformación, se remueven de forma continua cantidades pequeñas de catalizador del último reactor en operación, enviándolas al tope de la **Sección de Regeneración**, y una vez regeneradas son retornadas al tope del primer reactor de la sección de reacción. Este proceso se caracteriza por utilizar un catalizador con muy alta actividad, lo cual reduce los requerimientos de cantidad y consumo del mismo (Antos et al, 1995).

En la Figura 12 se puede observar un diagrama de flujo del proceso de Reformación Catalítica de Naftas UOP, con regeneración continua del catalizador, cuya sección de regeneración forma parte de la misma planta de reformación de naftas.

Se han propuesto varios sistemas de trabajo de regeneración continua, básicamente estos sistemas proponen una sección donde se realiza el reformado/ o rejuvenecimiento (en atmósfera reductora) y otra sección donde se realiza la regeneración del catalizador (en atmósfera oxidante). El transporte del catalizador de la primera a la segunda sección se hace con nitrógeno, utilizando hidrógeno para retornar el catalizador al reactor.

Dado que la atmósfera en los reactores es reductora y en el regenerador oxidante, es necesario emplear un sistema de compuertas para transferir las partículas de una a otra atmósfera. Para este propósito se cuenta con tolvas con cierres que permiten transferir pequeños lotes de catalizador y además puedan ser purgadas, dicho esto se puede notar que el flujo de catalizador es en realidad discontinuo (Mazzieri, s.f.).

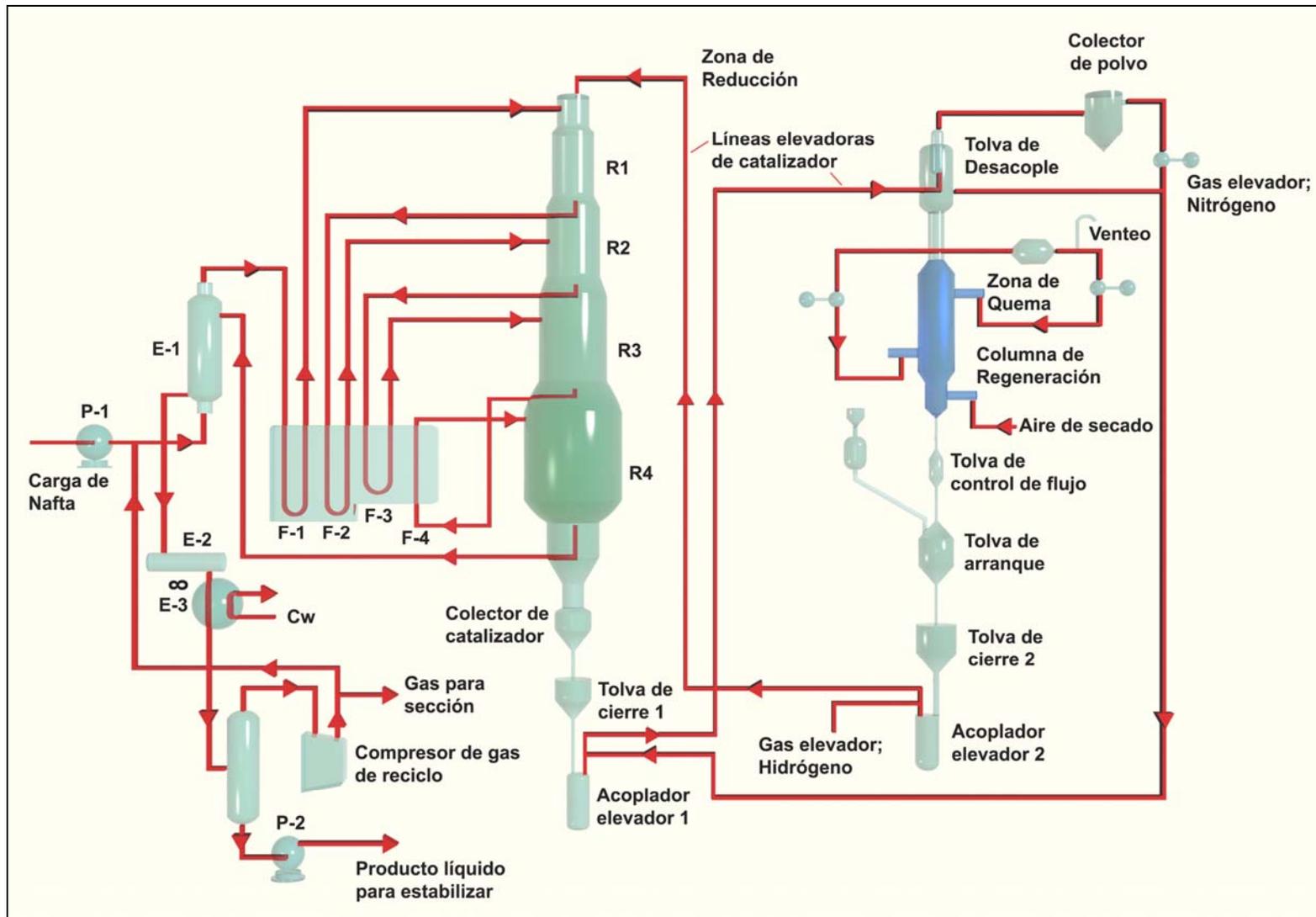


Figura 12. Diagrama de flujo del proceso de Reformación Catalítica de Naftas UOP, con regeneración continua del catalizador (Imagen mejorada, tomada de Antos et al, 1995).

2.3.2. Sección de Regeneración de la unidad CCR del Centro de Refinación Paraguaná (CRP)

La tecnología UOP es empleada en más del 40% de todas las instalaciones de reformación, con más de 700 unidades de servicio alrededor de todo el mundo, incluida la República Bolivariana de Venezuela. Las capacidades individuales de estas unidades están en el rango de 150 a 63000 barriles por día de operación (BPSD) (Antos et al, 1995).

Una de estas unidades de CCR, se encuentra en operación desde 1996, en el Complejo Refinador Paraguaná ubicado en Cardón, del Estado Falcón.

El diseño de la sección de Regeneración continua del Catalizador de la unidad de Reformación Catalítica de Naftas (CCR) de CRP, consta de un conjunto de equipos integrados que están separados, pero conectados al sistema de reacción, con dos funciones principales: favorecer la circulación y la regeneración del catalizador en un circuito continuo; operar la sección de reacción a una alta severidad.

Para la regeneración del catalizador gastado se emplean cuatro pasos o etapas: a) quema del coque, b) oxidación y dispersión de los metales y ajuste del balance de cloruros c) secado de la humedad excesiva y d) reducción de los metales.

Los tres primeros ocurren en la Torre de Regeneración, mientras que el cuarto paso ocurre en la Tolva de Cierre. En la Figura 13, se presenta un diagrama simplificado de la sección de regeneración.

2.3.3. Descripción de Componentes de la Sección de Regeneración del CCR

- Torre de Regeneración

En primer lugar, el catalizador gastado, sale del último reactor de la sección de reacción y se deposita en un recipiente colector dispuesto para tal fin. Desde allí, circula al acoplador elevador, en el que se inyecta hidrógeno producido en el reformador, para empujar el catalizador hacia una tolva de desacople, a la cual se inyecta una corriente de gas elutriador. Este asciende por la tolva arrastrando el polvo o finos del catalizador hacia los colectores de polvo, mientras que el resto de este, circula de manera descendente por el equipo hacia la zona de desacople y de purga. En esta zona, se utiliza Nitrógeno para desplazar al hidrógeno e hidrocarburos livianos contenidos en el catalizador, para finalmente llegar a la torre de regeneración, como se puede observar en la Figura 13.

El catalizador entra por el tope de la Torre de Regeneración y fluye por gravedad a través de dos tuberías simétricas (distribuidor de catalizador) dentro de la Zona de Quema, la cual tiene un lecho catalizador dispuesto entre una malla interna y externa, que permite el contacto uniforme con el flujo de gas de quema, con el lecho de catalizador en toda la Zona. (MU, s.f)

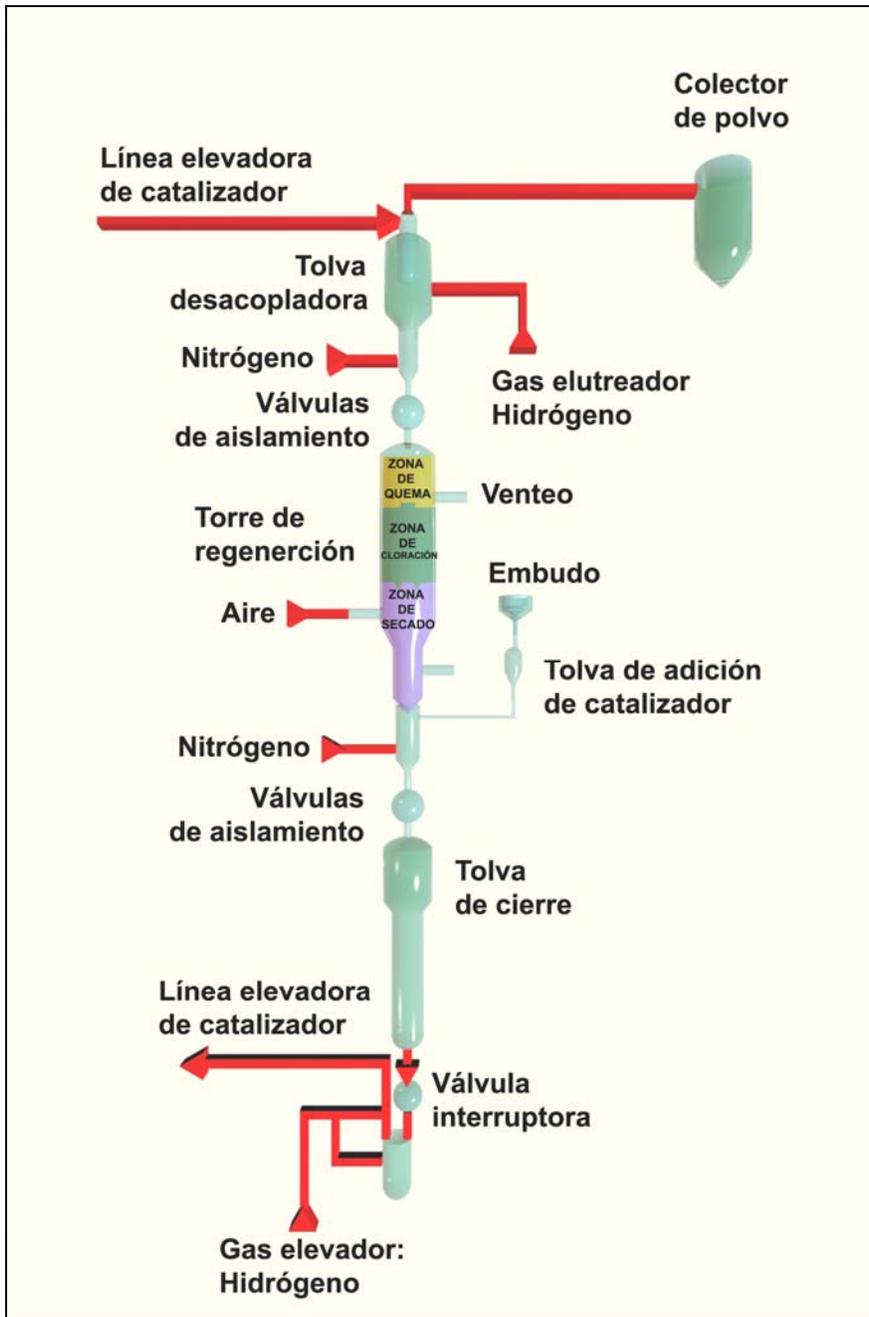


Figura 13. Torre de Regeneración del catalizador gastado de la Reformación catalítica (imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)

Debajo de las mallas existen paletas que tienen por finalidad dirigir al catalizador a la Zona de Cloración. Esta zona tiene un lecho de catalizador que se encuentra dentro de un deflector anular que está sujeto a la Torre de Regeneración. El deflector está diseñado especialmente para proveer un flujo de gas uniforme alrededor de la Zona de Cloración.

Posterior a la Zona de Cloración, se encuentran un par de embudos que distribuyen el catalizador hacia la Zona de Secado. Al igual que la Zona de Cloración, la Zona de Secado está conformada por un deflector anular, dentro del cual se encuentra el lecho catalizador. El aire que va a ser utilizado a través de toda la Torre de Regeneración, en operación normal, es inyectado en esta zona, desde donde fluye en sentido ascendente a través de toda la Torre.

Para controlar el requerimiento de oxígeno que se necesita en cada una de las zonas de la Torre de Regeneración, se reajusta el alivio de aire a la atmósfera, desde la Zona de Secado, para que así exista una inyección fija de aire, a la Zona de Quema.

Luego, el catalizador pasa a la zona de desacople y de purga, en donde nuevamente se utiliza nitrógeno para desplazar hidrocarburos contenidos en el catalizador. Adicionalmente en esta zona, ocurre la adición de catalizador fresco al proceso, ya que, siempre hay pérdidas del mismo. Seguidamente, el catalizador desciende hacia la Tolva de Cierre (MU,sf).

- *Tolva de Cierre (Reducción)*

Como se observa en la Figura 13, el catalizador ingresa por el tope de la Tolva de Cierre donde toma lugar la etapa de Reducción, que a su vez, puede ser dividida en dos secciones: una superior, denominada zona de reducción, en la que los metales dispersos en el catalizador son reducidos con hidrógeno; y una inferior.

La sección inferior, a su vez puede ser dividida en tres zonas más pequeñas: la primera, ubicada en el tope, denominada Zona de Desacople, la segunda correspondiente a la zona intermedia o Zona de Tolva de Cierre, y la última que es la Zona de Amortiguación. Estas zonas están diseñadas para que operen conjuntamente y transfieran el catalizador en pequeños “batches” y elevar la presión alrededor de este para facilitar su movimiento (MU, sf).

El Catalizador regenerado y reducido es transferido hacia el Acoplador Elevador, en donde se inyecta una corriente de hidrógeno, que permite transferir el catalizador hasta el tope del primer reactor de la Sección de Reacción.

2.3.4. Etapas del Proceso de Regeneración del catalizador de la unidad de CCR-CRP

- Zona de Quema

La operación de quema del carbón de la superficie del catalizador, es la etapa que consume más tiempo, y se obtienen como principales productos dióxido de carbono y agua. La ecuación 14 representa la reacción genérica de esta etapa del proceso de regeneración:



Como se observa en la Figura 14, el catalizador ingresa y fluye en sentido descendente como un lecho cilíndrico móvil y el gas caliente de regeneración fluye radialmente desde afuera hacia el interior del lecho catalizador. Es importante mencionar, que el oxígeno requerido por esta reacción proviene del aire utilizado en la Zona de Cloración.

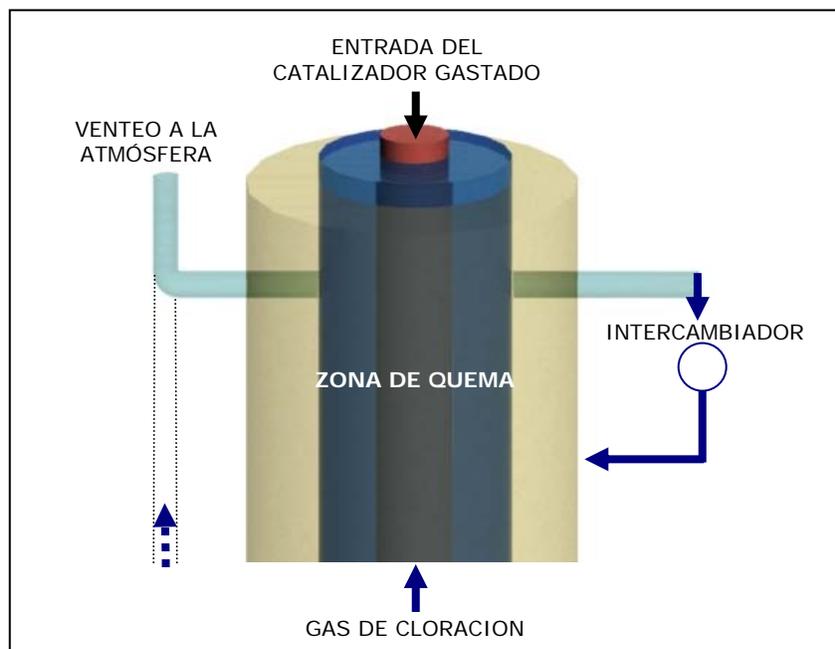


Figura 14. Torre de Regeneración - Zona de Quema (imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)

Los gases de combustión producidos son succionados por un soplador, y enviados a un enfriador de gases de Regeneración. Esta sección dispone además de un Calentador, el cual opera cuando se necesita calentar el gas a la temperatura de entrada a la zona.

Por otra parte, en el tope de dicha Zona se tiene una válvula de alivio, a través de la cual se realiza un venteo de gases, para así poder controlar la presión dentro de la Torre, elemento que es de suma importancia para la evaluación de las liberaciones y emisiones a la atmósfera generadas en la unidad de regeneración del CCR.

Durante este proceso, es de gran importancia el control de la temperatura, para evitar que se dañe el catalizador. Esto se logra controlando el contenido de oxígeno requerido para la quema, para lo cual se dispone de un analizador de oxígeno.

La temperatura recomendada para la quema del coque es 477 °C, con un contenido de oxígeno entre 0.5 y 0.8 % molar, ya que éste es considerado el rango óptimo para maximizar la quema del coque y minimizar las altas temperaturas, entre otros efectos colaterales mencionados. (MU, s.f.)

- Zona de Cloración

La Zona de Cloración se encuentra inmediatamente a la Zona de Quema y en ella se llevan a cabo la oxidación, el ajuste del contenido de cloro y la dispersión de los metales sobre el catalizador. En la Figura 15 se muestra un esquema de esta zona, en donde el Catalizador entra por gravedad y fluye en sentido descendente dentro de un cilindro, donde se mezcla con gas proveniente de la Zona de Secado.

En la Zona de Cloración ocurren las siguientes reacciones:



Al gas que proviene de la Zona de Secado se le inyecta una corriente de compuesto organoclorado, el cual atraviesa con una mezcla de aire el calentador, para finalmente ser inyectado como Gas de Cloración a la temperatura apropiada (recomendada a 510 °C) para esta Zona. Los gases calientes de la cloración ascienden a través del lecho catalizador y dejan esta zona, para continuar hasta la Zona de Quema.

- Zona de Secado

Esta zona se encuentra por debajo de la Zona de Cloración y su objetivo es eliminar el exceso de humedad del catalizador (proveniente de la zona de quema). En la Figura 16 se muestra un esquema de la zona de Secado, en donde el catalizador fluye en sentido descendente como un lecho cilíndrico móvil.

El aire que se utiliza en toda la Torre de Regeneración es inyectado en esta Zona, el cual pasa a través de un secador para disminuir el contenido de humedad y continua a un calentador para alcanzar la temperatura apropiada (de 560 a 570 °C) a la entrada a la Torre de Regeneración. El gas de secado ya caliente fluye en contracorriente con el catalizador, provocando el secado del mismo. El aire que proviene de la Zona de Secado se divide en dos corrientes, cuyos flujos dependen del aire requerido para la quema del coque. El flujo de aire para quemar el coque ingresa en la zona de Cloración, mientras que el exceso de aire es liberado en la Torre de Regeneración para su venteo (MU, s.f.).

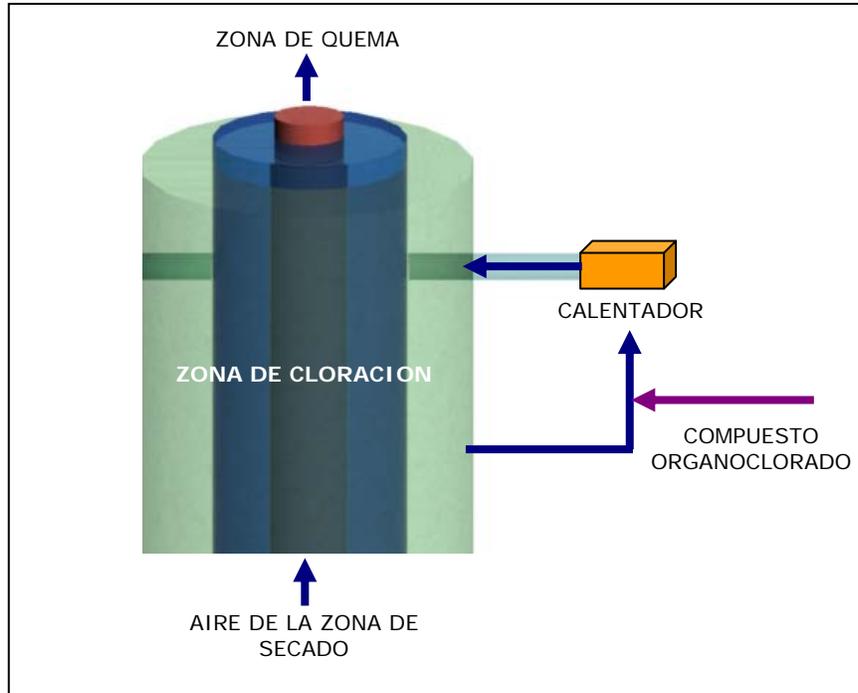


Figura 15. Torre de Regeneración - Zona de Cloración (Imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)

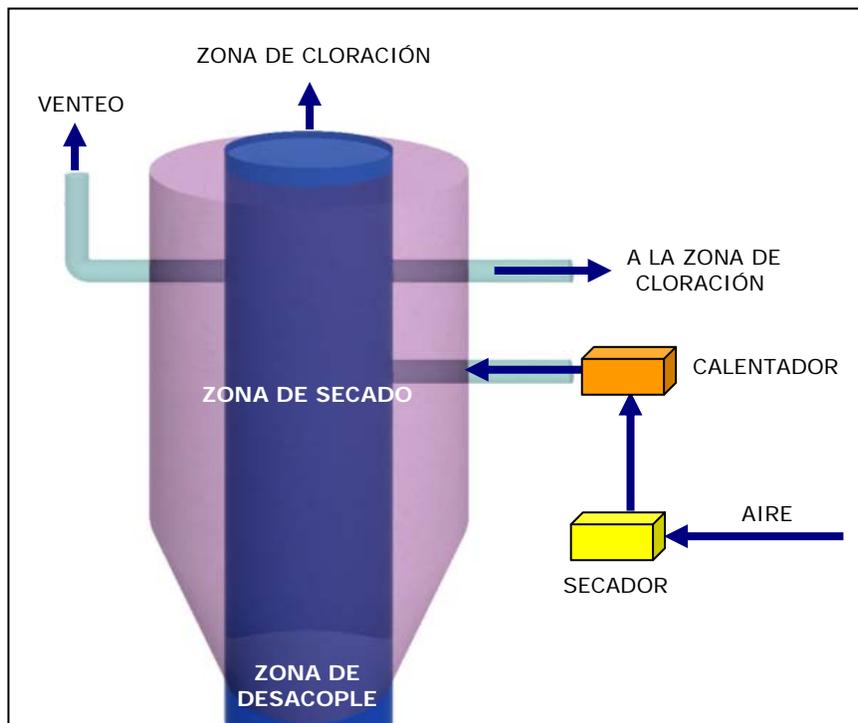


Figura 16. Torre de Regeneración - Zona de Secado (Imagen mejorada, tomada de MU, s.f.)

- Zona de Reducción

En esta Zona ocurre la reducción de los metales contenidos en el catalizador, con la finalidad de retornar al catalizador a su estado activo, a través de la siguiente reacción:



Esta zona se encuentra ubicada en el tope del la Tolva de Cierre, tal como se aprecia en la Figura 17. El gas caliente de reducción (fundamentalmente H_2), asciende a través del lecho, el cual puede provenir de la Reformación de Naftas con un elevado grado de pureza, puesto que es tratado previamente por un sistema de purificación que separa los hidrocarburos de esta corriente.

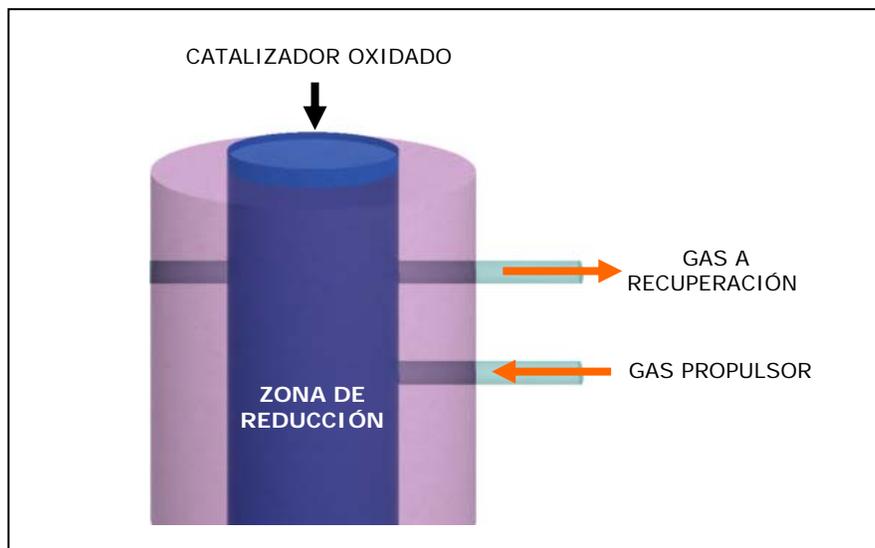


Figura 17. Tolva de Cierre - Zona de Reducción (imagen mejorada, tomada de MU, s.f.).

2.3.5. Modos de operación de la Sección de Regeneración del catalizador del CCR

La Torre de Regeneración se puede trabajar en dos modos de operación: quema blanca y quema negra. De acuerdo al modo de operación que se mantenga, se dará acceso a aire o a nitrógeno a las diversas secciones de la torre (MU, s.f.).

La principal diferencia entre los modos de operación radica en que durante la quema negra, no ingresa aire en la Zona de Secado como gas de regeneración a la Torre, como ocurre normalmente. En su lugar, entra una corriente de Nitrógeno debido a que hay catalizador coquificado por debajo de la zona de Quema y en presencia de oxígeno pueden ocurrir daños en los internos de la Torre de Regeneración al existir un incremento muy grande en la temperatura.

2.4. Estudios de la Liberación de PCDD y PCDF en la Regeneración del catalizador en la Reformación Catalítica de Naftas (CCR)

En el caso particular de la refinación de crudo en la industria petrolera, existen numerosos procesos químicos y térmicos que pudieran tener potencial formación de dioxinas y furanos. Sin embargo, en el instrumental del PNUMA se ha reportado al proceso de regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas, como una fuente de dioxinas y furanos (Fiedler, 1998, PNUMA Productos Químicos, 2005).

El estudio que le permitió identificar el proceso de reformación catalítica de naftas como fuente de PCDD/PCDF al PNUMA, fue la investigación a escala de laboratorio, realizada en 1993 por Beard, haciendo uso de un dispositivo en el cual se representaron las condiciones y pasos del proceso de regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas, así como las reacciones de compuestos precursores de la formación de las PCDD y los PCDF.

En la investigación de Beard y colaboradores, no se emplearon datos reales de una refinería de petróleo, sino que emplearon directamente agentes de cloración como Cl_2 y HCl. Beard y colaboradores, no pudieron verificar o cuantificar dioxinas y furanos en el proceso de reformación de naftas, mientras que en la sección de regeneración del catalizador, obtuvo en ciertos experimentos, trazas de los contaminantes (Beard, Naikwadi y Karasek, 1993).

Por otra parte la evidencia de la presencia de precursores, benzopirenos y pirenos en residuos generados en el proceso, fue detectado en países desarrollados, sin embargo los reportes de las concentraciones de PCDD/PCDF no fueron concluyentes (Comisión de las Comunidades Europeas, 2006).

3. QUÍMICA COMPUTACIONAL Y PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA

La Química Computacional es una rama de la química teórica, que permite desarrollar algoritmos, teorías y predicciones precisas en cuanto a las propiedades atómicas o moleculares, o caminos para las reacciones químicas, entre otros, elaborando y empleando para ello programas informáticos y metodologías existentes, aplicables para la solución de problemas químicos específicos (Machín et. al, 2008).

Estos programas informáticos, permiten realizar estudio de las propiedades como energía, momento dipolar, frecuencias de vibración de moléculas, así como el estudio de sólidos extendidos.

Actualmente existen numerosos programas y toda una variedad de metodologías de la Química Computacional, lo cual permite evidenciar, que no hay un método único que sea adecuado para todos los propósitos, de hecho, es posible resolver un mismo problema por varios métodos. La diferencia está en la economía de los recursos de computación, por lo tanto, es de suma importancia usar la inteligencia y la imaginación para crear los modelos con una estructura lo más simple posible, y adaptada al problema específico a resolver.

3.1. Modelaje y Simulación

Simular es un proceso que implica la generación de correlaciones matemáticas de naturaleza empírica que permiten reproducir todas las pautas observadas de un sistema. En cambio, modelar implica el uso de ecuaciones fundamentales que gobiernan a un sistema (normalmente son ecuaciones diferenciales) las cuales se adaptan y se aplican al sistema en estudio.

Para Aris (1993), el científico o el ingeniero imitan a la naturaleza en términos matemáticos. El primer paso obvio es representar las cantidades físicas como variables y parámetros matemáticos, pero más importante aún, es incorporar las leyes físicas y las características constitutivas de los materiales en términos matemáticos. Todo se hace con la fe de que los procesos matemáticos "imiten" en algún sentido, los procesos de la naturaleza, y de esta manera liberamos a la investigación que hacemos sobre un sistema de los accidentes y particularidades que pueden ocurrir cuando se hace la investigación experimental del mismo. Con esto Aris quiere diferenciar los conceptos de simulación y de modelaje de un sistema.

Cuando se modela un sistema, se parte de principios muy generales o universales que son aplicados al sistema mientras que la simulación, parte de principios singulares o particulares de un sistema en estudio con la finalidad de reproducir detalladamente las variables y parámetros de un sistema Aris (1993) acota que el propósito de un modelo ha de ser considerado en el momento de su formulación y debe estar adscrito a las necesidades prácticas del momento.

3.2. Modelos Termodinámicos

La Química Computacional tiene objetivos que son esencialmente de fundamentos y búsqueda de explicaciones y las causas de los fenómenos a nivel molecular. Para poder conciliar los objetivos de la Ingeniería Química con los de la Química Computacional, es necesario encontrar un punto de unión entre ambas ramas del conocimiento. Este punto común es la Cinética y la Termodinámica Química, las cuales son la base de la Ingeniería Química (Machín et al, 2008).

La Química Computacional necesita como punto de partida sine qua non la estructura molecular de los sistemas típicos de las Ingeniería Química. Una vez establecido el modelo molecular que representa la carga típica de los procesos, así como el modelo molecular a nivel de catalizadores, es posible usar todo el poder de la Química Computacional para evaluar las constantes cinéticas y los parámetros termodinámicos de los modelos cinéticos y termodinámicos planteados en dichos procesos.

La cinética y termodinámica conforman una plataforma natural donde la Química Computacional puede apoyar en la investigación y desarrollo en el área de la Ingeniería Química y por ende en otras afines como es la química ambiental. Esto es posible, por medio de la evaluación de las constantes cinéticas y las constantes de equilibrio a través de metodologías basadas en Mecánica Cuántica, Mecánica Molecular y Mecánica Estadística.

Los modelos cinéticos y termodinámicos son la base del diseño, control y optimización de los procesos. Sin embargo, los modelos termodinámicos ofrecen los límites superiores en los rendimientos de los procesos, permitiendo entender el funcionamiento en la práctica de un proceso, así como una orientación para su optimización.

Partiendo que se tienen las estructuras moleculares de los sistemas típicos (cargas en procesos), es posible evaluar sus propiedades termodinámicas. Si los sistemas son gaseosos, es posible aplicar los programas DIMOL, COMPASS, entre otros para calcular dichas propiedades. También es posible usar métodos de adición de grupos funcionales, los cuales son muy confiables y de aplicación más simple (Perry y Green, 1984).

Conociendo datos de caracterización de moléculas problema y algunas estructuras típicas, se pueden proponer modelos moleculares. A su vez es posible evaluar las propiedades termodinámicas usando métodos de adición de grupos (Perry y Green, 1984), y posteriormente emplear métodos de multiequilibrios para calcular la distribución de productos de las reacciones que toman lugar en el proceso de estudio.

3.3. Estudios de multiequilibrio

En general el estudio de multiequilibrio, puede ser visto como un proceso de cuatro pasos:

1. Determinar las especies presentes en cantidades significativas en el equilibrio
2. Aplicar las reglas de fase
3. Formular el problema matemáticamente
4. Obtención de una solución matemática

Los primeros pasos representan el análisis del problema, mientras que los pasos 3 y 4 van juntos en la búsqueda de la solución (Kyle, 1999).

La determinación de las especies presentes en el equilibrio es el paso en el cual se caracteriza el problema y por ende es crucial para la delimitación del modelo de equilibrio químico. Este deberá estar justificado por un mecanismo realista y sus predicciones estar en concordancia con la información disponible.

Usualmente el conocimiento de la cinética de reacción es esencial para la selección acertada de las especies, sin embargo esta situación no siempre es posible, debido a la naturaleza de las reacciones químicas.

Es por ello, que el proceso de selección de especies se realiza al listar los ΔG de formación de las especies o por el $\log K_f$, para cada especie conocida que pudiera formarse de los elementos constituyentes de los reactantes. Esas especies con el ΔG_f más negativo o el más $\log K_f$, serán predominantes en el equilibrio y son seleccionadas como las N especies a estudiar.

La selección de las especies a ser incluidas en el cálculo dependerá, por supuesto, de la aplicación requerida, sin embargo esto usualmente será posible cuando existen pocas especies que predominan en el equilibrio. Si se requiere, la concentración de las especies trazas también pueden ser calculadas después de las concentraciones en equilibrio del set originalmente seleccionado de las N especies que han sido obtenidas, esto debido a las limitaciones que puedan existir en los métodos o fuerza de procesamiento de los equipos disponibles. (Kyle, 1999).

Las Metodologías comúnmente empleadas para resolver problemas de multiequilibrio, se presentan en la Figura 18.

Todos estos métodos, se basan en la minimización de la energía libre del sistema, de las N especies seleccionadas.

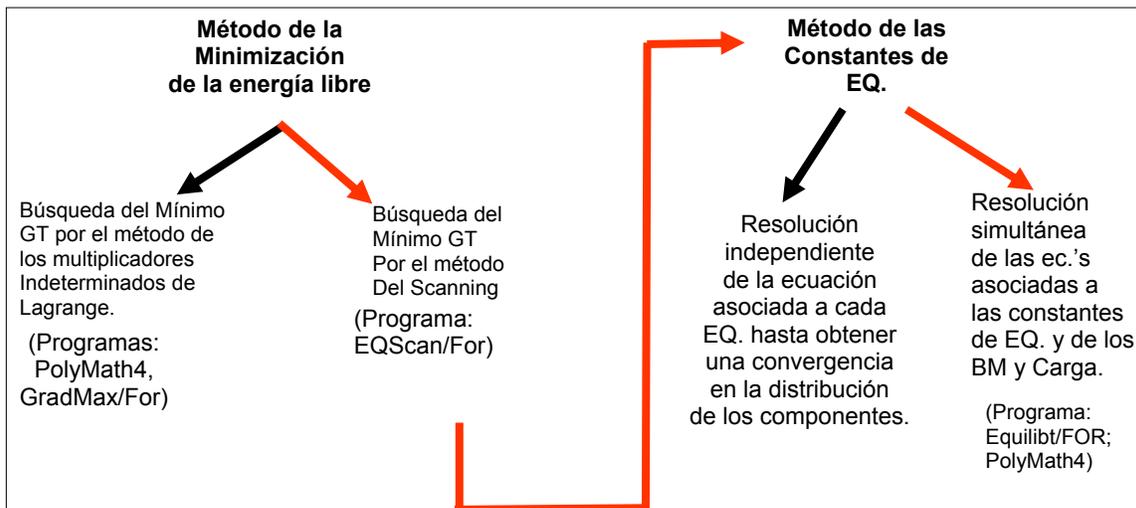


Figura 18. Metodologías para resolver problemas de multiequilibrio.
(Machín. I, QB_CHEM V1.0[®], 2007)

Tomando en cuenta el principio del estudio de multiequilibrio y los métodos disponibles, es posible emplearlos en el estudio de complejas reacciones de generación de trazas de PCDD y PCDF, sin **embargo no se encontraron disponibles ejemplos o investigaciones particulares en este respecto.**

Es por ello que la presente investigación consideró que la química computacional a través de los modelos termodinámicos y el estudio de multiequilibrio, son una herramienta útil, para el evaluar preliminarmente la factible generación de PCDD y PCDF en el proceso de regeneración del catalizador en la Reformación Catalítica de naftas, de la industria petrolera.

PROBLEMA

La nafta procesada durante el proceso de reformación catalítica está compuesta por hidrocarburos de 6 a 10 átomos de carbono, tanto parafínicos, olefínicos como nafténicos. Las reacciones que ocurren conducen a la formación de aromáticos e hidrógeno. Para facilitar estas reacciones se emplea un catalizador de platino, soportado sobre una alúmina clorada. La presencia de hidrógeno en el medio reaccionante favorece la deshidrocloración del catalizador, lo que representa una pérdida de actividad catalítica. El otro factor presente, que también causa desactivación, es la deposición de coque (producto de reacciones secundarias) sobre el catalizador.

Estos dos factores de desactivación no son los únicos, pero son los más relevantes para este estudio, así como también lo es el hecho de disponer de una unidad de regeneración continua en la planta considerada, en la cual se llevan a cabo una serie de reacciones químicas, con miras a restaurar la actividad catalítica perdida durante la etapa de reacción.

En la etapa de regeneración, confluyen el catalizador usado (con coque altamente aromático depositado en él) y todos los otros reactivos empleados en este proceso (compuesto clorado, vapor de agua y oxígeno). He aquí entonces, la coexistencia de gran cantidad de compuestos químicos que, bajo ciertas condiciones (de temperatura, presión y tiempo de residencia) son capaces de formar dioxinas y furanos. Por ello, este proceso, dentro de todos los existentes en una refinería, ha sido identificado como candidato potencial a ser examinado en este contexto.

Así mismo, la detección de PCDF y PCDF en efluentes provenientes de procesos internos de una refinería de petróleo canadiense en 1989, marca el inicio de la evaluación de que, bajo ciertas condiciones (desconocidas hasta el momento), la formación de estos contaminantes es posible. Se dispone en el ámbito internacional de un solo estudio, a escala experimental, que señala que es en la regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas, donde estos contaminantes pueden ser formados (Beard, et. al. 1993).

En las refinerías Venezolanas no se ha conducido hasta ahora ningún estudio que refleje o confirme la formación, ni la liberación al ambiente de dioxinas y furanos. Considerando este antecedente, la industria nacional podría preguntarse:

¿Existe realmente una amenaza potencial de formación de dioxinas y furanos en el proceso de regeneración del catalizador de reformación catalítica de naftas? De existir, cómo podemos predecir y evitar su formación o minimizar su liberación al ambiente?

La evaluación de la unidad de reformación catalítica de naftas y modelaje de las reacciones químicas del proceso, permitirían establecer la potencial formación de PCDD y PCDF, así como la evaluación de posibles acciones que permitan la operación eficiente, eficaz y limpia del proceso.

OBJETIVOS

4. OBJETIVO GENERAL

Estudiar y establecer, desde el punto de vista termodinámico, la potencial generación de dioxinas y furanos bajo las condiciones operacionales del proceso de regeneración del catalizador gastado de las unidades de reformación catalítica de naftas de Cardón, del Complejo Refinador Paraguaná en el Estado Falcón, e identificar opciones potenciales para minimizar o prevenir tal generación a objeto de lograr un proceso más limpio, de ser el caso.

5. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para el desarrollo de esta investigación, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- 5.1. Analizar en detalle la unidad de regeneración continua del catalizador o CCR (Continuous Catalytic Regeneration), del proceso de reformación catalítica de naftas, en términos de condiciones operacionales, composición química de alimentaciones y productos a lo largo del diagrama de flujo de procesos, a fin de caracterizar la unidad en función de la potencial generación de dioxinas y furanos.
- 5.2. Definir, en base a la información disponible, en cuanto a los compuestos e intervalos de las condiciones operacionales típicamente presentes en la unidad de regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas, las secciones del proceso y las variables termodinámicas que favorecen la formación de las dioxinas y los furanos.
- 5.3. Evaluar termodinámicamente la potencial generación de dioxinas y furanos, a través de la proposición y modelaje de reacciones químicas que pudieran dar origen a su formación, bajo las condiciones de diseño y operacionales del proceso.
- 5.4. Proponer teóricamente un factor de emisión de dioxinas y furanos a partir de los datos obtenidos en el modelaje y bajo las condiciones críticas identificadas en el proceso en estudio, de ser factible termodinámicamente la formación de los contaminantes.
- 5.5. Discernir posibles opciones aplicables al proceso en estudio, para la prevención y control de las emisiones de PCDD/PCDF, así como de otros contaminantes atmosféricos.

MÉTODO

6. DISEÑO DE INVESTIGACIÓN

En la figura 19 se presenta, de forma esquemática, la metodología general que fue aplicada en la investigación para alcanzar los objetivos planteados. Las actividades específicas para cada etapa son detalladas en el apartado de procedimiento, técnicas y herramientas de la investigación.

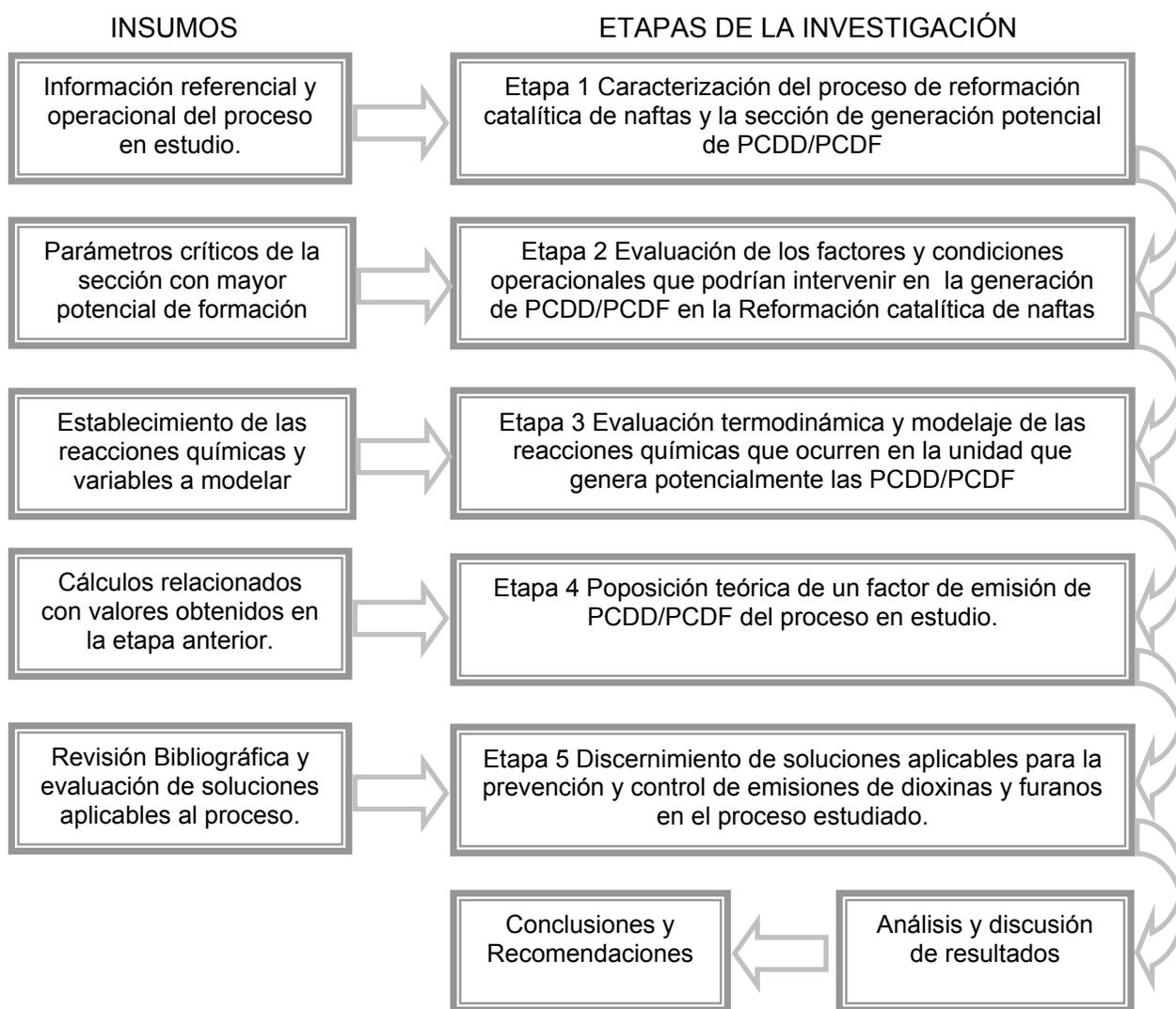


Figura 19. Etapas y secuencia de la investigación.

Como se observa en la Figura 19, la determinación de la potencial formación de estos contaminantes, en el proceso de reformación de naftas, se realizó mediante un estudio teórico, que incluyó la evaluación del proceso y sus condiciones de operación, así como el cálculo termodinámico y el uso de paquetes computacionales de modelaje en esta materia. En ese sentido, el diseño de investigación siguió un modelo operativo y potencial predictivo, en base a una investigación longitudinal descriptiva.

Así mismo, la investigación presentó un diseño de tipo híbrido, no experimental, debido a que las variables consideradas en la investigación no pudieron ser manipuladas o serle asignados valores aleatorios por el investigador, ya que la naturaleza de las mismas así lo impiden. Estas variables, también definidas como las condiciones de operación crítica que pudieran dar formación a las PCDD y PCDF, fueron obtenidas por la investigación a través de la evaluación directa del proceso en estudio, con sus valores y características propias, por lo que la muestra no es aleatoria.

7. UNIDAD DE OBSERVACIÓN

Entre los procesos de refinación de petróleo, se ha identificado como una fuente potencial de PCDD y PCDF, a la regeneración del catalizador utilizado en la reformación catalítica de naftas.

Durante la reformación catalítica se procesa generalmente nafta de bajo octanaje, mediante el uso de catalizadores basados en platino. El proceso de regeneración es continuo, según sea el desgaste del catalizador. En esta unidad cíclica regenerativa del catalizador, es donde podrían tener origen las emisiones de PCDD/PCDF. Es de esperar que las dioxinas y furanos, una vez formadas, se liberasen a la atmósfera por la unidad de venteo. Por lo tanto, la unidad de regeneración continua del catalizador (CCR) del proceso de reformación catalítica de naftas, del Complejo Refinador Paraguaná (CRP), ubicada en Cardón, Estado Falcón de la República Bolivariana de Venezuela, fue la correspondiente unidad de observación de la investigación.

8. PROCEDIMIENTO, TÉCNICAS Y HERRAMIENTAS

8.1. Etapa 1. Caracterización del proceso de reformación catalítica de naftas y la sección de generación potencial de PCDD/PCDF

8.1.1. Revisión Bibliográfica y Acopio de información

En esta etapa se realizó la búsqueda y recopilación de toda la información necesaria para el desarrollo de la investigación, a través de la revisión de libros especializados, manuales generales del proceso en estudio, fuentes de información internacional disponible, trabajos de investigación científica realizados, así como la ejecución de consultas y visitas técnicas a la empresa Petróleos de Venezuela (PDVSA), el Ministerio del Poder Popular para el Ambiente y la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela.

Es importante indicar, que la limitada información influyó en los resultados obtenidos, reduciendo el alcance y resultados de la investigación. Por tal razón se maximizaron los procedimientos independientes de control y garantía de la calidad de la información.

Entre los principales aspectos evaluados, se encontraron: las características generales, propiedades fisicoquímicas y propiedades termodinámicas de las dioxinas y furanos, los mecanismos de reacción y las variables que influyen en su formación, así como la identificación de las principales fuentes o procesos que los generan.

Posteriormente, una segunda revisión determinó de forma general, los datos del proceso de Regeneración Continua de Catalizador en el proceso de Reformación catalítica de naftas (CCR), las características de las diferentes secciones, las variables de operación, incluida la identificación de la unidad presente en el país, que fuera idónea y accesible para la realización del estudio.

El levantamiento de información específica de la planta ubicada en el Complejo Refinador Paraguaná (CRP) en Cardón, se realizó a través de la aplicación de una lista de chequeo y encuesta al personal responsable del proceso en el área operativa y de investigación de la empresa petrolera (Ingeniería de Procesos de CRP-PDVSA e INTEVEP-PDVSA).

8.1.2. Análisis del Proceso CCR en el CRP

A partir de la información obtenida en la Refinería de Cardón del CRP, se caracterizó la unidad de CCR, en base a la tecnología empleada en el proceso de regeneración, así como de la tecnología de control de la contaminación atmosférica empleada. El resultado de la evaluación y caracterización de la unidad de estudio, se realizó en base a los aspectos considerados en el Instrumental Normalizado para la evaluación de fuentes de generación y liberación de PCDD/PCDF, publicada por Productos Químicos del PNUMA, en el 2003.

8.2. Etapa 2. Identificación y evaluación de factores y condiciones operacionales que podrían intervenir en la generación de PCDD/PCDF en la Reformación catalítica de naftas.

8.2.1. Condiciones de Operación

La selección de la sección de reacción con mayor potencial de generación de PCDD y PCDF, así como la identificación de las condiciones críticas del proceso, fueron el punto de partida para establecer la estrategia de modelaje termodinámico. Se evaluó de forma preliminar, la presencia de las condiciones o factores que intervienen para dar origen a los PCDD/PCDF en la sección de regeneración, tales como:

- Temperatura
- Presencia de Carbón orgánico,

- Presencia de Cloro, y/o compuestos clorados
- Otras Condiciones de reacción

Cada uno de estos factores o condiciones operacionales fueron evaluados de manera individual, a fin de establecer la incidencia o descartar la influencia en la potencial generación de la PCDD/PCDF en el proceso de CCR. Se descartaron del análisis aquellos factores o condiciones que pudieran favorecer la formación de los contaminantes y no están presentes en el proceso estudiado.

8.3. Etapa 3. Evaluación termodinámica y modelaje de las reacciones químicas que generan potencialmente las PCDD/PCDF en la unidad de regeneración del CCR

En esta etapa se dió cumplimiento al segundo y tercer objetivo específico planteado, y para ello se establecieron las bases y variables requeridas para el modelaje de las reacciones químicas que intervienen en la generación de PCDD y PCDF en la unidad de CCR. El procedimiento empleado contempló el establecimiento de las premisas y reacciones químicas, hasta la aplicación de los programas de química computacional.

8.3.1. Establecimiento de reacciones químicas y variables del modelaje

Como se observa en la figura N° 20, donde se representan los pasos ejecutados para esta etapa, se definieron en primer lugar las premisas y consideraciones para el establecimiento y modelaje de las reacciones químicas responsables de generar los PCDD/PCDF en el proceso objeto de estudio, acotando de esta manera el alcance de la investigación y el sistema a modelar. Dichas premisas se fundamentaron en bibliografía y referencias disponibles en materia de dioxinas y furanos, así como de la evaluación de la sección de regeneración del catalizador realizada previamente.

- *Premisas para el establecimiento y simulación de reacciones químicas*
 1. Dado el gran número de isómeros que conforman la familia de dioxinas y furanos, se seleccionaron para el estudio las especies que presentan mayor toxicidad, de acuerdo a los valores reportados en documentación especializada de Factores Internacionales de Equivalencia de Toxicidad (i-TEF) para Dioxinas y Furanos (Gavilán y Castro, 2005), que representan el mayor riesgo para el ambiente y el ser humano.
 2. Se consideraron los compuestos de PCDD y PCDF que hayan sido estudiados extensamente y se disponga información termodinámica de referencia.
 3. Se estudiaron únicamente las secciones que presentaron todos los factores requeridos para la generación de PCDD y PCDF del proceso de reformación catalítica de naftas CCR.

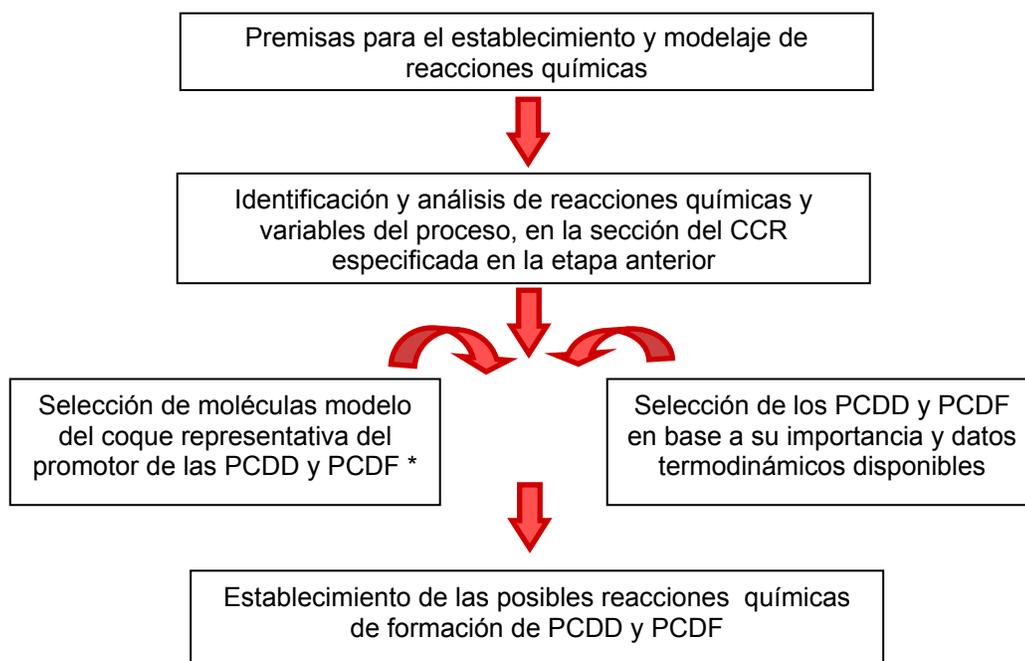


Figura 20. Establecimiento de las reacciones químicas y las variables de simulación.

NOTA * Esta selección basada en información referencial y resultados experimentales obtenidos de la propia investigación.

4. Aunque el rol del cloro en la redispersión del catalizador Pt/Al₂O₃ ha sido establecido, todavía no se conoce detalladamente el mecanismo de reacción para la formación de especies en la superficie de la alúmina. Por lo tanto, no se tomó en consideración la fuente de cloro proveniente del desprendimiento de la base del catalizador (alúmina), puesto que no se dispone de información detallada al respecto y no pudo ser incorporado al sistema a modelar.
5. Para realizar los cálculos termodinámicos correspondientes, se planteó que el sistema en estudio se comporta como gases ideales. Esto en base a las temperaturas y a las bajas presiones en que opera la sección de regeneración (cercana a la presión atmosférica). En el Anexo 1 se presenta la demostración de esta premisa.
6. Las reacciones químicas que pudieran conducir a la formación de PCDD y PCDF durante el proceso de regeneración del catalizador, se plantearon de manera individual y como un sistema aislado, es decir cada reacción contempla la generación de una especie (ya sea una dioxina o un furano) y no una mezcla o interacción de ellas. Esta premisa se fundamentó de acuerdo a lo siguiente:
 - a. Al evaluar cada sistema individual, se plantea el escenario más desfavorable, permitiendo calcular la máxima cantidad posible del contaminante generado, y de

este modo verificar si en estas condiciones críticas se alcanzan los límites establecidos en las normas ambientales y límites de exposición humana frente a las PCDD/PCDF, reconocidos a escala mundial.

- b. La evaluación individual o como sistema aislado, sin incluir la interacción entre las especies PCDD y PCDF, fue empleada en otros estudios y por varios autores, entre los cuales se pueden citar Gullet, Thompson, Tan, Hurtado y Neuschütz (Tan, Hurtado, Neuschütz, Ericsson, 2001), debido a la complejidad de las vías de formación y mecanismos de reacción. Incluso, estos autores han puntualizado la no reacción entre una especie y la otra por una inhibición cinética, incluso que el mecanismo de formación de las PCDF es completamente diferente al de la PCDD.
- c. Para evaluar la interrelación entre las PCDD y los PCDF, se requiere conocer la reactividad química existente entre los mismos, y ésta, hasta los momentos, no se conoce en su totalidad (Tan, Hurtado, Neuschütz, Ericsson, 2001).
- Identificación y análisis de reacciones químicas y variables de la sección del proceso seleccionado.

Tomando en cuenta las premisas, la caracterización del proceso y la identificación de la sección con mayor potencial formación de las PCDD y PCDF, se evaluaron las variables y las reacciones químicas que se llevan a cabo en la misma.

Luego, tal como se muestra en la fig. 20, se seleccionaron simultáneamente y en base a las premisas, las moléculas representativas del coque depositado sobre el catalizador (como reactante y precursor), así como las especies de PCDD/PCDF que pudieran generarse.

- Selección de moléculas modelo del coque

Para el establecimiento de la estructura modelo de coque, se realizó una investigación y análisis de la información bibliográfica y la existente en la empresa, tal como datos relacionados con la caracterización y análisis elemental del catalizador en tres condiciones: gastado, regenerado y nuevo. La selección de la estructura modelo tomó en cuenta las siguientes características:

- Estabilidad de la molécula,
- Similitud estructural a las PCDD-PCCDF (como estructura precursora de éstas),
- Disponibilidad de información termodinámica
- Complejidad estructural de simple a moderada.
- Especie presente en el proceso de regeneración o provenientes desde la sección de reformación de las naftas.

Sin embargo, para confirmar la composición y naturaleza de los depósitos carbonáceos identificados de manera referencial, se realizó un ensayo experimental, aplicando la técnica instrumental denominada Oxidación a temperatura programada o comúnmente conocida por sus siglas en inglés como TPO (Temperature-Programmed Oxidation).

Para ello se tomó una muestra representativa del catalizador gastado proveniente de la unidad de CCR en CRP, la cual fue analizada posteriormente en el Laboratorio de Análisis de Superficies de INTEVEP-PDVSA.

La prueba se realizó en un equipo de TPO acoplado con un detector de masas cuadrupolar (QMS), que permite analizar los gases de salida. En la tabla 8 se resume las condiciones del experimento para las dos corridas realizadas.

Los resultados obtenidos fueron los correspondientes espectros de porcentaje de pérdida de masa vs. temperatura y los espectros de los gases de salida registrados durante el experimento. Estos datos fueron analizados, y a través de la comparación de espectros referenciales, se establecieron las estructuras correspondientes que fueron empleados como modelo de coque.

Tabla 8. Parámetros y condiciones empleados en la técnica TPO aplicada a una muestra de catalizador gastado R134 del CCR de CRP, realizada en el Laboratorio de Superficies INTEVEP.

Parámetro	Corrida 1	Corrida 2
Instrumento:	NETZSCH STA 409 PC/PG	
Flujo de Aire	35 mL/min	35 mL/min
Flujo de Argón	10,7 mL/min	10,7 mL/min
Flujo total de gases corregido	42,98 mL/min	42,98 mL/min
Muestra de coque	94,9 mg	72,338 mg
Rango de temperatura	20 a 900 °C	20 a 1000 °C
Velocidad o rampa	20 °C/min	20 °C/min
Masas evaluadas por el detector	H ₂ O: 18 ; CO: 28; CO ₂ : 44; CH ₄ :16 Naftas C8: 43,56,71 Tolueno, Xileno: 78,91,92	H ₂ O: 18; CO: 28; CO ₂ : 44; CH ₄ :16 Naftas C8: 43,56,71 Tolueno, Xileno: 78,91,92

- Selección de PCDD y PCDF en base a datos termodinámicos disponibles

La selección de las especies de PCDD y PCDF empleadas para la simulación de las reacciones, se fundamentó en las premisas y la disponibilidad de información termodinámica. Para ello, se realizó una búsqueda, recopilación y análisis detallado de la información, a través de la revisión de libros especializados, fuentes de información internacional disponibles y trabajos de investigación científica realizados.

- Establecimiento de reacciones químicas.

Al conocer las especies que intervienen como reactantes y productos, las condiciones de operación, y conjugar los principios de la conservación de la masa, se establecieron las reacciones químicas que podrían conducir a la formación de los PCDD y PCDF seleccionados.

Para realizar los balances estequiométricos se empleó el Programa de balances químicos QB_CHEM v.1.0[®], el cual trabaja con un algoritmo que permite examinar la consistencia estequiométrica en la estructura de las reacciones químicas antes de proceder a su balanceo, es decir, verifica que no existan violaciones del balance de masas y de este modo permite predecir si dichas reacciones pueden llevarse a cabo teóricamente (Machín, I. comunicación personal, Junio 22, 2007).

8.3.2. Modelaje de Reacciones Químicas

El modelaje de las reacciones químicas propuestas se realizó en dos partes: en primer lugar, se determinó el cambio de energía libre de cada reacción propuesta (ΔG_r), con la finalidad de determinar si las mismas son espontáneas; y en segundo lugar, a partir de los resultados, se calculó la distribución de productos en el equilibrio. Ambos se realizaron a través del programa QB_THERM V3.0[™], el cual opera bajo el principio de reactor de Gibbs (Machín, I. comunicación personal, Junio 22, 2007).

En la figura No 21 se ilustra la metodología empleada para cada parte del modelaje. A continuación se explican, de manera detallada, cada uno de los pasos seguidos:

Parte I:

- Especificación de las propiedades termodinámicas de PCDD, PCDF en estudio y otras especies químicas involucradas.

Las propiedades termodinámicas requeridas de los reactantes y productos involucrados en las reacciones estudiadas, fueron: la capacidad calorífica (C_p), la entalpía de formación (ΔH_f) y la entropía de formación (S_f).

Para las PCDD y PCDF, se elaboraron y analizaron matrices de comparación de la información termodinámica disponible, con el fin de establecer un promedio representativo de estos valores por cada propiedad y para cada especie estudiada.

A su vez, fue realizada una determinación semiempírica de las propiedades termodinámicas de las dioxinas y furanos, aplicando la química computacional, a través de un programa de orbital molecular (MOPAC) del paquete comercial ALQUEMY[®] versión 6.12.

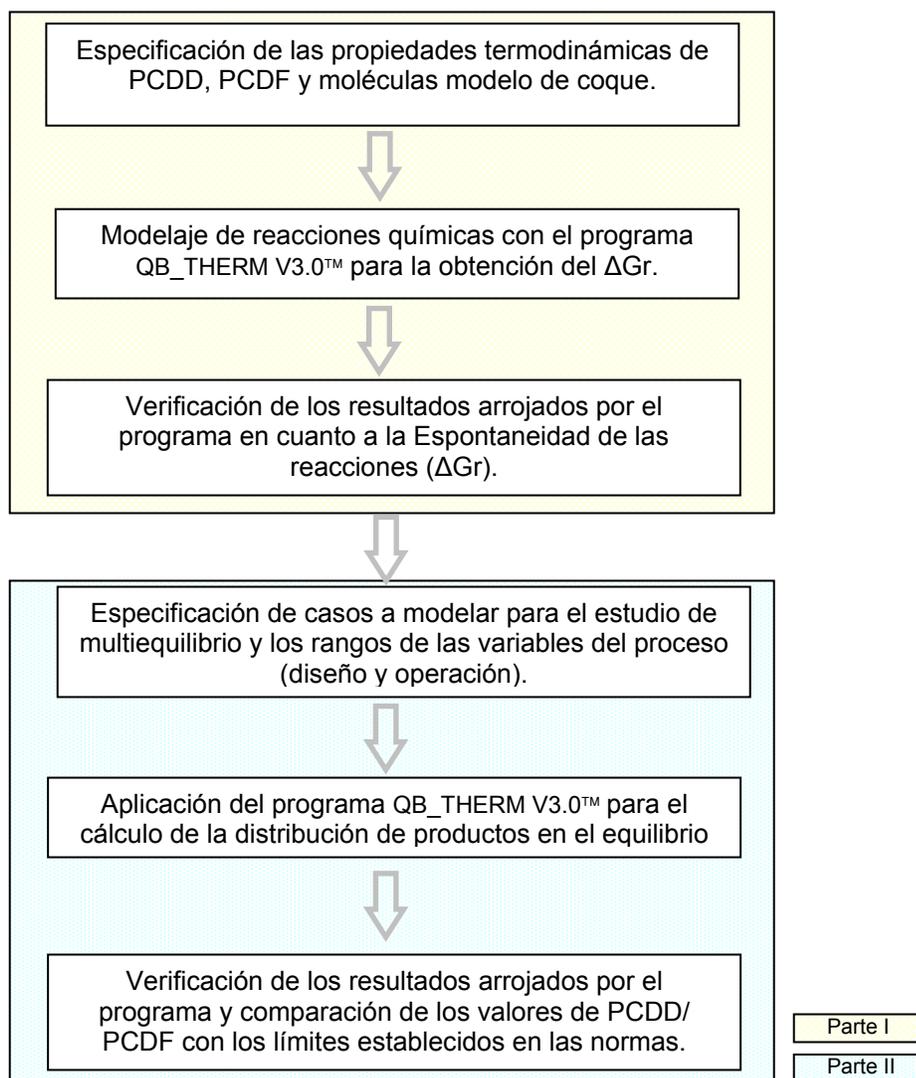


Figura 21 Pasos para el modelaje de las reacciones químicas propuestas

Para ello se construyeron las moléculas y siguieron los protocolos indicados en la tabla 9, por cada especie estudiada y por cada método computacional empleado, entre los que se encuentran: Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO/3), Parametrized Model 3 (PM3), y el AM1.

Tabla 9. Protocolo seguido para el cálculo de propiedades termodinámicas de PCDD y PCDF por MOPAC.

PASOS/ COMANDO	Procedimiento
PASO 1: Builder	Construcción de moléculas y posterior optimización geométrica
PASO 2: Force	Cálculo específico de constantes de fuerzas de todos los enlaces
PASO 3: GEO-OK	Chequeo de geometría correcta de distancias de enlaces
PASO 4: MMOK	Aplicación de mecánica molecular para corrección CH
PASO 5: PM3/AM1/MNDO3	Método paramétrico de modelaje molecular
PASO 6: ROT=3	Cálculos de las contribuciones rotacionales (especificación del número de simetría)
PASO 7: THERMO	Cálculos termodinámicos a rango de temperatura

Los resultados obtenidos por cada especie de PCDD y PCDF, fueron analizados en conjunto con los datos reportados en la bibliografía, seleccionado para el modelaje aquellos valores considerados más razonables. En el caso de las otras especies involucradas en las reacciones químicas, los valores de las propiedades termodinámicas fueron tomados de la bibliografía especializada.

A través del programa QB_THERM V3.0™, se calcularon también, la entalpía de formación ($\Delta H_f(T)$), la entropía absoluta de formación ($S_f(T)$) y la energía libre de formación ($\Delta G_f(T)$) para cada uno de los compuestos que participan en las reacciones propuestas, a una temperatura T (en Kelvin), partiendo del conocimiento de la entalpía de formación y de la entropía absoluta de formación a 298K, así como del conocimiento de la capacidad calorífica (C_p) que normalmente está expresada bajo la forma de polinomio (Machín, I. comunicación personal, Noviembre, 2006).

Para el cálculo de las entalpías, entropías y las energías libres de formación de cada uno de los reactantes y productos involucrados en las reacciones químicas propuestas, a la temperatura de 480 °C, se emplearon las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(298K) + \int_{298}^T C_p dT \quad (18)$$

$$S_f(T) = S_f(298K) + \int_{298}^T (C_p/T) dT \quad (19)$$

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f(T) - T \cdot S_f(T) \quad (20)$$

- Aplicación del programa QB THERM V3.0™ para la determinación del ΔGr

El programa QB_THERM V3.0™ requiere que las reacciones químicas estén balanceadas para poder hallar los respectivos cambios de energías libres de reacción (ΔGr). Una vez verificadas las reacciones químicas, la aplicación del programa para la determinación del ΔGr , comprendió la introducción de los valores de las propiedades termodinámicas de los compuestos estudiados en la base de datos del programa.

El programa procede a calcular los cambios de entalpía (ΔH), de entropía (ΔS) y de energía libre (ΔG) asociada a la reacción química (Machín, I. comunicación personal, Noviembre, 2006), como se muestra a continuación en las siguientes reacciones:

$$\Delta H = \Delta H_{fp} - \Delta H_{fR} \quad (21)$$

$$\Delta S = S_{fp} - S_{fR} \quad (22)$$

$$\Delta Gr = \Delta G_{fp} - \Delta G_{fR} \quad (23)$$

En dichas reacciones, el subíndice p indica productos y el subíndice R indica reactantes. Por ejemplo, ΔH_{fp} es la sumatoria de las entalpías de todos los productos de la reacción química en estudio, multiplicada por sus respectivos coeficientes estequiométricos.

En la tabla 10 se presentan los parámetros y valores empleados para las corridas en el programa.

Tabla 10. Parámetros y valores empleados para las corridas en el programa QB_THERM V3.0™, para la determinación del ΔGr .

Parámetros	Valores
Rango de Temperatura	400 a 600 °C
Rampa de temperatura	600 °C
Rango de presión	2,1 a 2,8 atm.
Rampa de presión	0,1 atm.
Temperatura y presión de estudio	480 °C 2,5 atm

Los reportes arrojados por el programa fueron registrados por cada caso, para su posterior análisis.

- Verificación de los resultados arrojados por el programa en cuanto a la Espontaneidad de las reacciones

Los resultados obtenidos en la etapa de modelaje, correspondientes a los cambios de energía libre de reacción, fueron evaluados en función de establecer la espontaneidad de las reacciones estudiadas.

Parte II:

- Especificación de casos a modelar para el estudio de multiequilibrio y rangos de las variables del proceso (diseño y operación)

Se realizó en un primer estudio de multiequilibrio, la evaluación de las reacciones químicas con las correspondientes relaciones estequiométricas, a fin de evidenciar bajo la condición más favorable, los rangos de la posible producción de dioxinas y furanos. Este estudio se realizó para dos temperaturas (480 y 590 °C), por cada especie de coque y PCDD/PCDF. La matriz de datos para el modelaje de este estudio se encuentra en el Anexo 2.

Luego se realizó un segundo estudio de multiequilibrio, con las reacciones consideradas más y menos factibles termodinámicamente, bajo las condiciones de diseño reportados en el Manual de UOP de la Sección de Regeneración del Catalizador del Proceso de Reformación Catalítica de Naftas. Un tercer estudio de multiequilibrio, evaluó las reacciones antes modeladas bajo condiciones críticas de operación obtenidas de Ingeniería de procesos del Complejo Refinador Paraguaná, en Cardón de la empresa PDVSA.

Para estos dos estudios, se precisaron los valores de las condiciones seleccionadas en la etapa 2, como variables de importancia en la potencial formación de las dioxinas y furanos.

Es importante señalar, que los valores de diseño y operación del CCR en CRP, que fueron empleados en los diferentes estudios, se calcularon en base a la curva de operación, la cual interrelaciona las variables de operación de mayor importancia, como son porcentajes máximos y mínimos de carbón contenido en el catalizador, el oxígeno requerido para la zona de quema y el percloroetileno.

Se aplicó un diseño factorial 2^2 , tomando los rangos máximos y mínimos para las correspondientes variables estudiadas, que fueron la cantidad de moles de entrada en el proceso de coque, moles de oxígeno como variable dependiente del coque y el percloroetileno. Los cálculos realizados para obtener los moles de percloroetileno, oxígeno y coque, se encuentran reportados en el Anexo 3.

En los Anexo 4 y 5, se presentan los casos que se modelaron, según el diseño factorial aplicado, para la evaluación de las condiciones del proceso en la formación de los contaminantes, para los últimos dos estudios de multiequilibrio.

- Aplicación del programa QB THERM V3.0™ para el cálculo de la distribución de las especies en el equilibrio

Para el cálculo de la distribución de las especies en el equilibrio, se empleó el Método de Multiplicadores Indeterminados de Lagrange y aplicación del programa Gradmax/FORTRAN (desarrollado por Balzhiser, Samuels and Eliassen, 1974), versión

mejorada e incorporada en el programa QB_THERM V3.0™. (Machín, I. comunicación personal, Febrero 2008).

La resolución del problema de multiequilibrio, con el uso del programa Gradmax empleó las metodologías del gradiente máximo para hallar la distribución de los componentes en el equilibrio, fundamentado en el principio del Reactor de Gibbs, el cual supone que el proceso está bajo régimen termodinámico y en la rutina basada en la minimización de la energía libre. Sin embargo se requirió de soluciones iniciales aproximadas, de los valores de equilibrio del sistema, que cumplan con los principios de balances de masa y carga para ser aceptadas por el programa Gradmax.

En este sentido, se generaron dichas soluciones aproximadas (o semillas) a través del programa EQSCAN incluido en el programa QB THERM V3.0™, el cual generó dentro de una precisión fijada por el usuario, todas las posibles soluciones aproximadas válidas para el equilibrio, y cumpliendo con los principios de balance de masa y carga. (Machín, I. comunicación personal, Noviembre, 2006).

Luego, estas semillas fueron incorporadas en el programa Gradmax, el cual realiza mediante un proceso iterativo el ajuste y precisión de las soluciones, hasta obtener la resolución de las ecuaciones de la energía libre total del sistema, y la mejor distribución de equilibrio con el menor ΔGr .

8.4. Etapa 4. Desarrollo empírico del factor de emisión de PCDD/PCDF a la atmósfera del proceso estudiado

- Verificación de los resultados arrojados y comparación de los valores de PCDD/PCDF con los límites establecidos en las normas.

Los valores en el estudio de multiequilibrio para los PCDD y PCDF debieron expresarse en gramos de EQT al año, basados en factores de equivalentes tóxicos (FET) reportados en las referencias.

Estos valores en EQT, se compararían con los límites de emisión de dioxinas y furanos establecidos para fuentes fijas. En el caso nacional, los límites se encuentran establecidos en el Decreto N° 638 sobre Calidad del aire y control de la contaminación atmosférica (GO. N° 4899, 1995) mientras que a escala internacional se consideraron los Niveles legales establecidos por la Comunidad Económica europea (1991); Estados Unidos USEPA, (1996).

De acuerdo a los valores obtenidos en la etapa de modelaje, específicamente las cantidades presentes de PCDD y las PCDF, y conocida la tasa de actividad del proceso (incluida como ingreso de catalizador o ingreso de compuesto organoclorado en la reacción), se evaluó la pertinencia en la proposición teórica de un factor de emisión a la atmósfera para el proceso estudiado.

De esta forma, para el cálculo y evaluación empírica del factor de emisión, se analizaron los aspectos termodinámicos de la formación de PCDD/PCDF y se cruzaron con los valores seleccionados en la etapa dos, correspondientes a las condiciones y variables que influyen en la formación de dichos contaminantes. La evaluación empírica incluyó las verificaciones de unidades de medida y consideraciones de consistencia.

Una vez determinado termodinámicamente la potencial formación de las PCDD y PCDF y evaluada la pertinencia de un factor de emisión teórico para el proceso de reformación catalítica de naftas, se debió realizar una verificación del procedimiento empleado con otro proceso ampliamente conocido y estudiado en cuanto a las PCDD/PCDF.

En la figura 22, se presenta el esquema planteado para la verificación del procedimiento aplicado.

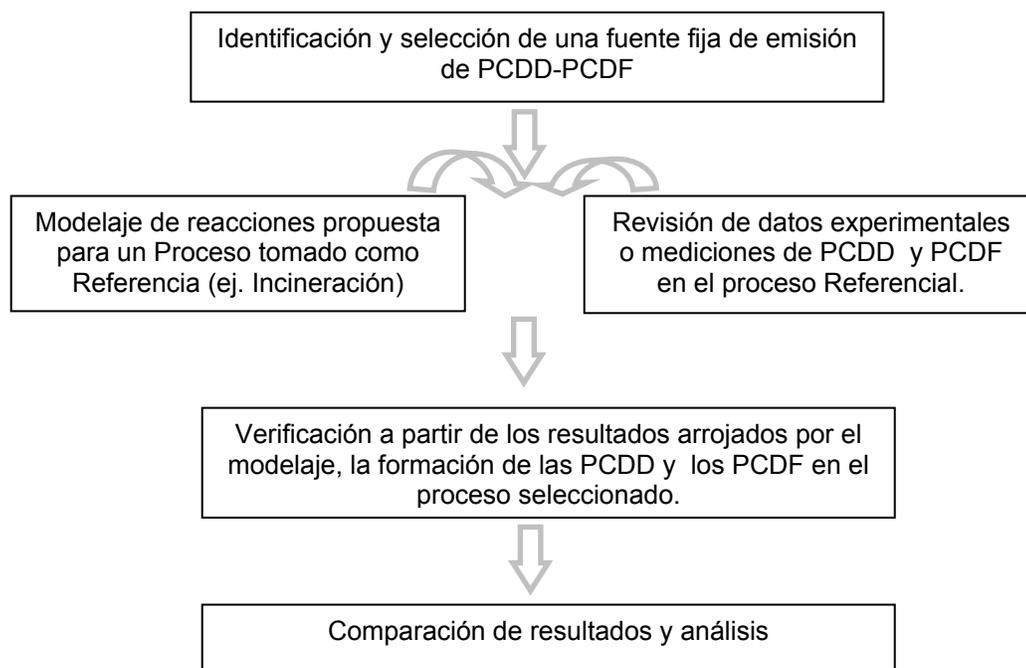


Figura 22. Pasos para la verificación de procedimiento aplicado

8.5. Etapa 5. Discernimiento sobre soluciones aplicables para la prevención y control de las emisiones de PCDD/ PCDF en el proceso estudiado

Con los resultados obtenidos previamente, se consultaron referencias bibliográficas relacionadas con sistemas de control atmosférico, así como mejores prácticas ambientales y mejores técnicas disponibles reconocidas a nivel mundial para la minimización y control de las emisiones de dioxinas y furanos (UNEP, 2003).

Estos insumos fueron empleados para la evaluación y planteamiento de algunas recomendaciones y acciones pertinentes al proceso de reformación catalítica de Naftas, que permitieran adoptar un principio precautorio, a través de medidas preventivas y controles aplicables al proceso CCR, para las posibles emisiones de PCDD/PCDF y otros contaminantes atmosféricos.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

9. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS Y LA UNIDAD DE GENERACIÓN POTENCIAL DE PCDD/PCDF

En base a la información bibliográfica consultada y a los datos disponibles del Complejo Refinador Paraguana (CRP), se presenta en la tabla 11 la información obtenida de la comparación y evaluación de las secciones de la Reformación catalítica de naftas en modo CCR, en función de la coexistencia de las cuatro condiciones que favorecen la formación de PCDD/PCDF: presencia de carbón orgánico, especies cloradas y oxígeno a temperatura apropiada para su formación.

Tabla 11. Comparación y Evaluación de secciones del proceso de CCR, en función de los parámetros que dan origen a las PCDD y PCDF.

SECCIONES	PARÁMETROS DE FORMACIÓN POTENCIAL DE PCDD/PCDF				
	<i>Carbón orgánico</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Cloro</i>	<i>Oxígeno</i>	<i>Otro</i>
Pretratamiento a la Alimentación	Nafta virgen o sintética, nafta craqueada o mezclas de éstas	No reportada	No se inyecta comúnmente compuestos clorados en la carga.	Se elimina como veneno del catalizador	Reacción en fase vapor con H ₂ sobre un catalizador tipo Co-Mo/Al ₂ O ₃ seguida de una etapa de enfriamiento
Sección de Reacción	Nafta hidrotratada	447-507 °C	No se inyecta compuestos clorados a esta sección	No se emplea oxígeno, sino una corriente de reciclo de hidrógeno.	Reacciones de deshidrogenación de naftenos a aromáticos. luego deshidroisomerización de naftenos ciclopentánicos y reacciones de deshidrociclización y de hidrocraqueo.
Sección de Separación y estabilización del producto	Producto gas: Hidrocarburos C1-C4. Producto líquido: Reformado, mezcla de C5 a C10.	No se reporta	No se inyecta compuestos clorados a esta sección	No se emplea oxígeno. Corriente rica en H ₂ (60-90% mol)	-
Sección de regeneración de catalizador	Residuos carbonáceos/ Coque	En promedio 460 °C en la zona de quema	Se adiciona compuesto organoclorado para el ajuste del balance de cloruros.	Emplea aire en la torre de regeneración para la quema del coque, oxidación y redispersión de los metales.	Secado de la humedad excesiva y reducción de los metales.

Como se observa en la tabla, la sección de Regeneración del catalizador reúne todas las condiciones o parámetros necesarios para la formación de los PCDD y PCDF, permitiendo señalar que esta sección, es una potencial fuente de generación de estos contaminantes en CRP, descartando a las otras secciones del estudio termodinámico. Este descarte coincide con el estudio realizado por Bear et.al. (1993) relacionado con la formación de dibenzofuranos policlorados a través de la cloración con FeCl_3 y reacciones vía síntesis de Novo en el proceso de regeneración del catalizador, considerando que los PCDF/PCDD no fueron encontrados en la sección de reacción de la reformación catalítica de naftas.

En base a este estudio, Productos Químicos del PNUMA, señaló en mayo de 2003, a la regeneración del catalizador de la reformación catalítica de naftas, como una fuente de generación de PCDD/PCDF, clasificándola como un proceso *de combustión*, incluida en la categoría número siete denominada: *Producción y uso de sustancias Químicas y Bienes de consumo*, y a su vez en la *subcategoría 7c: "Industria del petróleo"*, tal como se presenta en la Tabla 12.

Tabla 12. Subcategorías de la matriz del inventario – Categoría Principal 7 Instrumental Normalizado, PNUMA 2003.

Subcategorías de la Categoría No 7: Producción y uso de sustancias químicas y bienes de consumo	Posibles vías de liberación de PCDD/PCDF				
	<i>Atmósfera</i>	<i>Agua</i>	<i>Tierra</i>	<i>Productos</i>	<i>Residuos</i>
a. Producción de pasta/pulpa y papel	X	X		X	X
b. Industria Química	X	X	X	X	X
c. Industria del petróleo	X				X
d. Producción textil		X		X	
e. Refinado de cuero		X		X	

Sin embargo, este mismo instrumental, no reportó para la regeneración del catalizador, las posibles clases (valor numérico que representa el nivel de tecnología y desempeño del proceso para su clasificación) ni los correspondientes factores de emisión por defecto, para la estimación de PCDD/PCDF en esta fuente, tal como se observa en la tabla 13.

Tabla 13. Información de la subcategoría 7c Industria del Petróleo. Instrumental Normalizado, PNUMA 2003

Subcategoría 7c: Industria del Petróleo		Factores de emisión para las posibles vías de liberación de PCDD/PCDF (μg EQT/t)				
Clase	Refinerías de Petróleo	<i>Atmósfera</i>	<i>Agua</i>	<i>Tierra</i>	<i>Productos</i>	<i>Residuos</i>
1	Todos tipos (antorchas) (μg EQT/TJ)**	8	NA	NA	NA	ND

Nota: NA: No aplica. ND: No disponible

Por tal motivo, en el presente trabajo se evaluaron las características de la tecnología de la unidad del CCR y el sistema de control de la contaminación atmosférica, sin establecer su clasificación bajo las clases reportadas por el instrumental del PNUMA, denominadas como: proceso "deficiente", "bueno" o "Mejor técnica disponible".

Esta evaluación se realizó con la información obtenida en el Complejo Refinador Paraguaná, a través del cuestionario aplicado al personal responsable de la unidad de CCR. Los resultados arrojados por el cuestionario se presentan de manera resumida en el Anexo 6. De esta información se pudo establecer lo siguiente:

- Debido a las características del proceso, en la cual se generan y liberan gases tanto de la etapa de combustión, como en las demás operaciones, la unidad de CCR como parte del CRP, representa una fuentes fija de liberación de contaminantes a la atmósfera (incluida la potencial liberación de PCDD/PCDF).
- Por diseño, la tecnología del CCR, no posee etapas y/o equipos de post-combustión. Tal como fue descrito en el marco teórico, la torre de regeneración se conforma de 4 secciones, en donde los gases de las diferentes zonas ascienden a la zona de quemado, la cual opera a 480 °C en promedio. Los gases de las diferentes zonas se mezclan y son liberados por el venteo de la unidad, a fin de controlar la presión y nivel de oxígeno de la torre. Al no poseer una cámara secundaria o post-combustión, el desempeño del CCR no garantizaría la reducción de las emisiones de PCDD y PCDF de ser generados.
- El CCR del CRP no cuenta con una tecnología de control de las emisiones atmosféricas instalada, puesto que fue incluida en el diseño de la planta, mas no fue adquirido y acoplado. Esta limitación en la planta del CRP-Cardón, en el contexto de la investigación, implica el incremento de la factibilidad de generación y liberación de dioxinas y furanos, debido a que los gases de combustión al ser venteados a la atmósfera sin un tratamiento previo o control, favorece (por la temperatura y tiempo de residencia) los procesos de dispersión y condensación de contaminantes atmosféricos incluidos PCDD y los PCDF.

De este primer análisis, se caracterizó de manera preliminar el proceso CCR-CRP como fuente potencial de generación y liberación de PCDD y PCDF, tal como se resume en la tabla 14.

Tabla 14. Caracterización final del proceso de CCR

Tipo de Proceso	<i>Proceso de producción química, incluido el proceso de combustión</i>
Tipo de fuente de PCDD y PCDF	Fuente fija de liberación Posible formación durante operación en la sección de regeneración del catalizador.
Nivel de Tecnología y desempeño del proceso	No se establecen las clases aplicables (nivel de tecnología y desempeño del proceso para su clasificación). Tecnología del proceso UOP: No posee control de post-combustión, solo control de temperatura, porcentaje oxígeno y presión. No posee instalado ninguna Tecnología o sistema de control de la contaminación atmosférica.

10. CONDICIONES OPERACIONALES QUE PUDIERAN INTERVENIR EN LA GENERACIÓN DE PCDD/PCDF EN CCR.

Como resultado de la etapa anterior y la evaluación de la información obtenida de la refinería del CRP Cardón, en cuanto a las zonas y equipos específicos que conforman la **torre de regeneración del catalizador del CCR**, se identificaron a las zonas de quema del coque y de cloración, aquellas que presentan las condiciones más propicias para la formación de los contaminantes en estudio.

En la **zona de quema** ocurre la combustión del coque depositado en el catalizador (siendo este depósito hidrocarbonáceo la **fente de carbón orgánico** en el proceso), en presencia de aire (**oxígeno**) y a temperaturas cercanas a **los 480°C**, incorporándose desde la **zona de cloración**, un flujo gaseoso de percloroetileno como **fente de cloro**. A continuación se presentan detalladamente las condiciones de operación evaluadas, que pudieran influir en la potencial formación de PCDD y PCDF en el CCR.

10.1. Condiciones de Operación

10.1.1. Modo de Operación de CCR

Las condiciones de operación del CCR pueden variar de acuerdo al modo aplicado y esto a su vez, en función de la cantidad de coque presente en el catalizador. En la tabla 15 se presenta la comparación entre los modos de operación.

Tabla 15. Modos de Operación del CCR de CRP. Características más importantes

Condiciones de operación	Modos de Operación	
	Quema Negra	Quema Blanca
% en peso de C depositado en el catalizador gastado	> 0,2 %	< 0,2 %
Gas Zona de combustión	Aire	Aire
Inyección en la zona de cloración	No hay inyección de agente de cloración.	La Clorinación es activada solo en este modo. Inyección de Percloroetileno al gas proveniente de la zona de secado (aire).
Flujo en la Torre de regeneración.	Nitrógeno	Aire
Aplicación del modo	1. Arranque 2. Cuando en la quema blanca el catalizador gastado supera el límite del % C por diseño.	Operación normal

Como se observa en la tabla 15, las diferencias entre los modos de operación, se deben al porcentaje de carbón en el catalizador, el flujo de la torre de regeneración y la inyección en la zona de cloración.

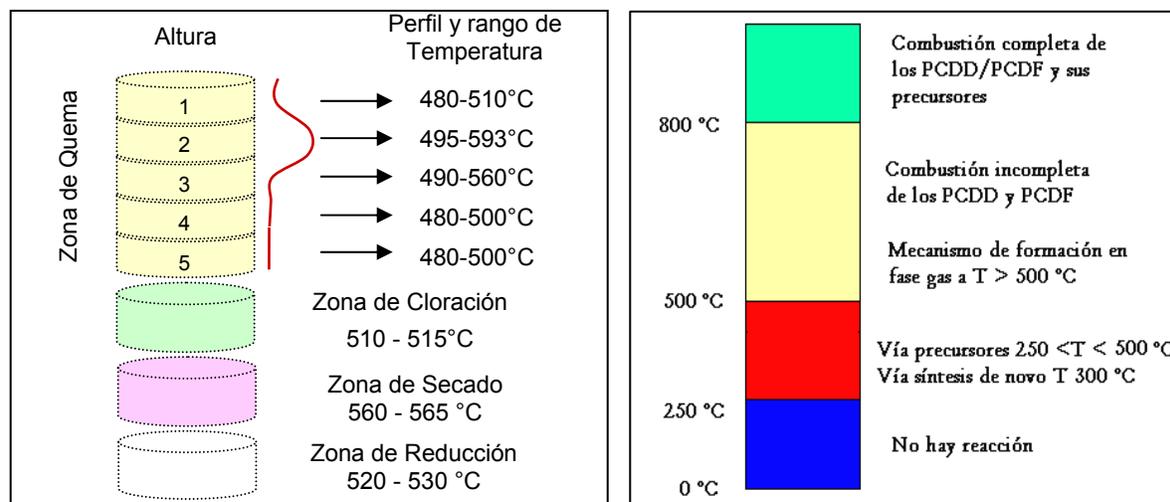
A diferencia de la quema blanca donde circula aire en toda la torre de regeneración, en la quema negra, ingresa aire únicamente en la zona de combustión, circulando nitrógeno en el resto de la torre de regeneración. La razón de ello, es la cantidad de coque (mayor al 0,2 % de C) que es quemada, lo cual requiere de otra fuente gaseosa que mantenga la temperatura y evite que se desplace la quema fuera de esa zona, y se produzcan daños tanto en el catalizador como en el equipo.

Así mismo, en el modo de quema negra, no se inyecta compuesto organoclorado en la zona de cloración, considerando que el único objeto de este modo de operación, es minimizar el porcentaje de carbón en el catalizador, para luego realizar la regeneración del catalizador en el modo de quema blanca.

En la quema blanca, se identificó la coexistencia de todas las condiciones requeridas para la formación de las PCDD y PCDF, por lo cual fue postulada como el modo de operación factible en la generación de estos contaminantes en el CCR. Por otra parte, se planteó como nula la potencial formación de PCDD y PCDF en el modo de quema negra.

10.1.2. Temperatura

Se comparó el perfil típico de temperatura de la torre de regeneración, con el perfil de temperatura y posibles mecanismos de formación de PCDD/PCDF reportados por Pérez et al, 2001 (tal como se presenta en la figura 23).



a. Perfil de temperatura en la torre de regeneración (elaboración propia).

b. Perfil de temperatura y mecanismos que operan en la formación de las PCDD/PCDF (Pérez et al, 2001).

Figura 23. Comparación de los perfiles de temperatura del proceso en estudio y los asociados a los mecanismos de formación de los PCDD/PCDF.

Como se aprecia en la Figura 23, desde el tope al fondo de la zona de quemado, las temperaturas del lecho forman un perfil, alcanzando un pico de temperatura aproximadamente en un 40 % bajando del tope de la zona de quemado, donde la proporción de quemado del coque es mayor (representada con el número 2 en la Figura 23.a.). Las dos temperaturas del fondo del lecho (zonas 4 y 5) son iguales porque el quemado del coque es esencialmente completo en el fondo (entre 400 y 500°C).

Estas temperaturas pueden variar en función de lo siguiente: oxígeno presente, la proporción de la circulación del catalizador, el porcentaje de coque en el catalizador gastado y la proporción de gas de regeneración. Sin embargo se reporta por diseño un máximo pico de temperatura del lecho en la zona de quemado en 593 °C. (MU,sf)

Al analizar este perfil en la torre de regeneración, se pudo observar que ninguno de los valores de temperatura, superaba los 800°C. Esto permitió sostener la hipótesis de factibilidad de generación de dioxinas y furanos en el proceso (considerando este parámetro de manera individual), debido a que a partir de 800 °C inicia el rango de combustión completa de los PCDD y PCDF. Así mismo, se pudo descartar del estudio la posible destrucción de los PCDD/PCDF (de ser generados), durante la operación o posterior liberación de los gases, tomando en cuenta la inexistencia de un sistema de post-combustión o de un sistema de control de emisiones.

Por otra parte, al comparar el perfil de la torre de regeneración con el perfil de temperatura y mecanismos que operan en la formación de las PCDD/PCDF de la Figura 23.b, se pudo observar que la zona de quema (de 480 a 593°C), se encuentra dentro del rango óptimo de formación de estos contaminantes por vía catalítica, reportado en la Pacific Air & Environment (2002) entre los 300 y 500 °C. Así mismo, coincidió con el rango reportado para los procesos de combustión (entre 200 y 650 °C), en el cual se generarían trazas de PCDD y PCDF. Sin embargo considerando el límite inferior del rango de temperatura comprendido de 500 a 800 °C, reportado por Babushok y Tsang (2003) y otros estudios experimentales, también pudiera actuar un mecanismo en fase gaseosa en la potencial formación de PCDD/PCDF.

El dominio de cada una de estas vías de formación depende no tan sólo de la temperatura, sino de otras condiciones de operación del proceso. Sin embargo, en el caso del CCR, se infiere que cuando la temperatura alcanza rangos cercanos a los 480 °C, la potencial formación de los contaminantes podría llevarse a cabo en fase heterogénea vía precursores. Mientras que al considerar que en la zona de cloración y en una sección de la zona de combustión, donde la temperatura alcanza los 536°C, las condiciones favorecen un mecanismo de reacción en fase gas. No obstante, la investigación fundamentó el análisis termodinámico de reacciones, únicamente bajo la consideración de un sistema en fase gas y bajo el comportamiento de gases ideales.

Por otra parte, algunos estudios realizados y reportados por COCHILCO (2006), indican que la formación de PCDD y PCDF ocurre fuera de las zonas de combustión después de que el posible precursor se ha condensado y ha sido adsorbido en sitios preferenciales en la superficie de partículas en suspensión. Se han reportado específicamente en las zonas

de enfriamiento, donde los gases derivados de la combustión de materiales orgánicos se han enfriado durante la conducción a través de los ductos, intercambiadores de calor, equipos de control de la contaminación del aire o la chimenea (UNEP, 2006).

En el caso de CCR donde ocurre una liberación directa a la atmósfera por el venteo, se infiere una condición favorable para la formación, dispersión y posterior condensación de los PCDD/PCDF. Sin embargo, debido a la carencia de información en cuanto a la temperatura del sistema de venteo en el CCR de CRP-Cardón (ni la caracterización de las emisiones), no fue posible evaluar este aspecto en el estudio de la potencial formación de las PCDD y PCDF.

En cuanto a la influencia de la temperatura en los mecanismos de formación de las PCDD/PCDF, no se presentan conclusiones al respecto, considerando que para ello se requiere de una evaluación más profunda y compleja, que incorpore información experimental y la cinética de reacción.

10.1.3. Fuente de carbón orgánico, precursores de las PCDD/PCDF

En el CCR de CRP-Cardón, se procesan aproximadamente 60.000 barriles/día de crudo, lo que equivale a aprox. 5300 Tn/día de naftas compuestas por hidrocarburos de 6 átomos (parafínicas, olefínicas y nafténicas) y cuyas reacciones conducen a la producción de 4800 Tn/día de reformado (compuestos aromáticos), así como de 130 Tn/día aprox. de gases como propano y butano. Sin embargo, son generados también productos no deseados, como el coque, que se deposita sobre la superficie del catalizador.

El coque o residuos hidrocarbonáceos, una vez liberados en la sección de regeneración del catalizador, pueden representar moléculas potencialmente precursoras de las PCDD y PCDF, más aún si son estructuralmente similares, puesto que pudieran sufrir un rearrreglo molecular y favorecer la generación de dichos contaminantes. Más adelante, se profundiza la discusión sobre las posibles estructuras que conforman el coque y su posible actuación como precursores de las PCDD/PCDF.

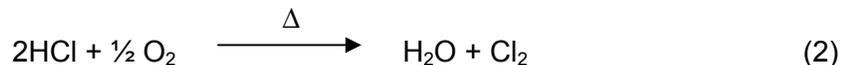
10.1.4. Presencia de Oxígeno

La concentración de oxígeno define de forma positiva o negativa la generación *efectiva* de los PCDD/PCDF. En el modo de quema blanca del CCR, se requiere por diseño, 0.5 a un 0.8 % molar de oxígeno, para garantizar la combustión del coque.

Este contenido de oxígeno en el proceso, también puede favorecer la oxidación de compuestos orgánicos, los cuales pueden actuar como precursores de las PCDD/PCDF en su potencial generación, siempre y cuando coexistan otras condiciones como la fuente de cloración y la temperatura apropiada.

Como se mencionó en el marco teórico, la concentración de oxígeno de 0 a 10%, conduce al incremento de la formación de PCDD/PCDF (UNEP, 2006). Esto se debe a que el O₂ promueve la reacción de Deacon hacia la producción de Cl₂ y subsecuentemente a la

formación de compuestos organoclorados, como fue propuesto por Vogg et al (1987), y se muestra a continuación:



Al ocurrir esta misma reacción de cloración con precursores como la dibenzodioxina o el dibenzofurano, se conduce a su cloración y generación de PCDD/PCDF.

En el estudio realizado por Tan, Hurtado, Neuschütz y Eriksson (2001), se reportó por otra parte, la influencia de la presión parcial del oxígeno y la temperatura, en la producción de PCDD/PCDF y en la relación molar entre las dos especies. En esta misma investigación, el valor de O₂ reportado fue de 3.7 %, de la composición total de los gases de salida en la planta industrial de sinterización estudiada y en donde fueron detectados los PCDD/PCDF.

En el caso del proceso estudiado, el % de O₂ parece no ser muy elevado o estar en exceso, además es controlado a través de un analizador y sistema de alarma, que permite ajustarlo a la entrada de la zona de combustión, ya sea al incrementar el aire o al liberarlo por venteo, en función de la circulación del catalizador gastado.

Por lo tanto, el % de O₂ no puede ser considerado un factor que pueda variar considerablemente, o incrementar de manera excesiva en el proceso de regeneración, y por ende de esta misma forma en la potencial formación de los contaminantes. Sin embargo, es irresponsable establecer alguna aceveración al respecto, por lo cual la concentración del oxígeno, fue seleccionada como una *variable* importante en el modelaje termodinámico.

10.1.5. Compuesto organoclorado

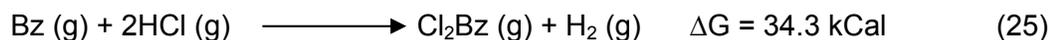
En la torre de regeneración del CCR del CRP, el gas de cloración es aire proveniente de la zona de secado que atraviesa el sistema de cloración, donde es inyectado el percloroetileno al 99% de pureza (grado isomerización) a una temperatura aproximada de 510 °C. El flujo caliente del gas de cloración asciende por el lecho del catalizador y sale por la zona de quemado, mezclándose y supliendo el oxígeno requerido para la quema del coque.

De esta forma, el compuesto organoclorado en estado gaseoso, pudiera reaccionar directamente, o en presencia de oxígeno, generar el HCl e incluso el Cl₂, y actuar como agentes de cloración tanto de la base del catalizador como de las especies hidrocarbonáceas que componen al coque, conduciendo a la potencial formación de los PCDD/PCDF.

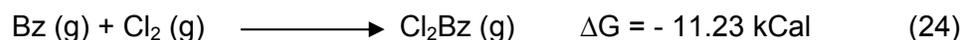
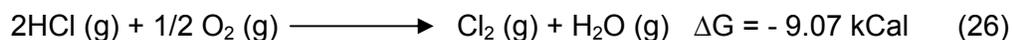
De acuerdo a la información registrada en el manual UOP del CCR, por diseño la composición típica de los gases de salida del CCR, que deberían ingresar a un sistema de lavado de gases, el 0.19 % corresponde al HCl y 0,006 % de Cl. Esta información

permitió inferir además de la presencia del HCl en la torre de regeneración, la factible cloración del coque en la zona de quema antes de su liberación por el venteo y como mecanismo potencial en la generación de PCDD/PCDF.

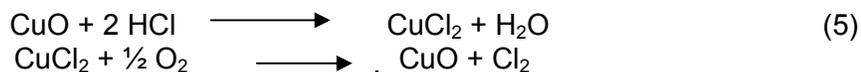
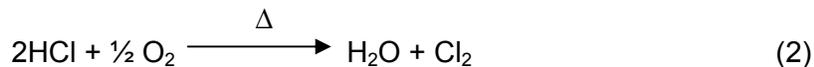
Sin embargo, de estar conformado el coque por anillos aromáticos, la cloración de éstos con HCl, conducen a una reacción desfavorable termodinámicamente. La reacción de cloración de bencenos (Bz) con HCl, por ejemplo, tiene una energía libre de formación de Gibbs positiva como se observa en las siguientes reacciones (Olie et. al, 1997):



Cuando el HCl es convertido a Cl₂ se obtiene una reacción favorable.



La reacción 26 puede ser catalizada por un metal, por ejemplo el cobre, tal como se plantea en la reacción de Deacon No 2:



De acuerdo a la bibliografía especializada, a temperaturas por encima de los 250 °C, el HCl clora las dibenzodioxinas, libres de cloro, o el tolueno cuando se adsorben en las cenizas. En presencia de Cl₂ las reacciones, que son sustituciones nucleófilas aromáticas, pueden ocurrir tanto en fase gaseosa (fase homogénea), como en presencia de cenizas (fase heterogénea). Además Gullett, Lemieux y Duna, (1994) demostraron que en ausencia de cenizas, el Cl₂ es cuatro veces más eficiente que el HCl en la cloración de estos compuestos.

En este sentido el Cl₂, puede jugar un rol importante en la cloración del carbón y por ende en la formación de las PCDD y las PCDF en fase gas. Sin embargo, para el proceso estudiado, no se disponen de pruebas eminentes que permitan corroborar o descartar la presencia del Cl₂ gaseoso en la torre de regeneración (no se dispone en la unidad del CCR del CRP Cardón una caracterización de las emisiones).

Por otra parte, el flujo de gas de cloración en la torre de regeneración, depende de la proporción de la circulación del catalizador y del coque en el catalizador gastado, es decir que a mayor proporción de quemado del coque, más alto será el flujo del gas de cloración. En este sentido, la proporción del flujo de gas de cloración no es un valor

que pueda ser medido directamente y no debe ser incorporado en exceso al sistema, por el contrario debe ser calculado en función de las condiciones del catalizador gastado.

Al realizar una analogía con los incineradores de desechos municipales, evaluados por Vogg en 1991, 1993 y 1995, se puede observar que la concentración de HCl en los gases del incinerador, parece ser menos importante en la formación de dioxinas y furanos, que el contenido de cloro inorgánico en las cenizas volantes. De hecho, la concentración de cloro en la fase gaseosa es resultado del cloro alimentado, mientras que la saturación de las cenizas o superficies catalíticas, parece ocurrir a concentraciones relativamente bajas. Una vez que la saturación con Cl es alcanzada sobre las cenizas (con el ingreso relativamente bajo de Cl), la formación de PCDD/PCDF ocurre. Sin embargo este mecanismo no es posible que opere en el CCR, considerando que las temperaturas en la zona de estudio son superiores a los valores reportados.

De acuerdo a los resultados de Vogg, se estableció que altos niveles de cloro en la alimentación no incrementan la concentración de PCDD/PCDF en las emisiones del incinerador, porque las concentraciones de Cl sobre las partículas o cenizas son independientes de la cantidad de cloro en la alimentación.

Al aplicar este mismo planteamiento al CCR, pareciera factible que la dosis específica para el catalizador, es un factor crítico en la posible generación de PCDD/PCDF via catalítica. Sin embargo, aun y cuando es en la fase gas donde se fundamentó la presente investigación, la proporción del gas de cloración y la inyección de percloroetileno, se incluyeron como variables de importancia en el modelaje termodinámico.

10.1.6. Tiempo de Residencia

Como se mencionó en el marco teórico, un tiempo superior a los 4 segundos en procesos de enfriamiento posterior a una combustión, es suficiente para permitir la formación de dioxinas y furanos. Así mismo, a mayor tiempo de residencia, mayor será la formación de dichos contaminantes, siempre y cuando la temperatura se mantenga dentro de los rangos favorables para la formación (200-800 °C) (UNEP, 2006).

Durante la regeneración del catalizador, se estima que el tiempo en el cual se lleva a cabo la combustión y cloración, es de aproximadamente 2 a 4 minutos, tomando como rango máximo por ciclo de regeneración, 8 minutos, dependiendo de la velocidad o flujo o circulación de catalizador que sea ajustado. Como se puede observar, tanto el tiempo de residencia como la temperatura del proceso, son favorables para la formación de las PCDD/PCDF.

Es importante destacar que al ser el tiempo de residencia un parámetro cinético, no fue estudiada su influencia en esta investigación. Sin embargo, se consideró este aspecto en el modelaje termodinámico bajo las condiciones típicas del proceso, tomando el peor escenario posible, puesto que es en el estado de equilibrio, donde el tiempo de residencia alcanza su máximo valor, pudiendo conducir a la formación de las PCDD y PCDF.

10.1.7. Presencia de Catalizadores

En la Reformación Catalítica de Naftas, no se cuenta con la presencia de cobre como catalizador de la reacción de Deacon en la formación de dioxinas y furanos, expresada anteriormente. Sin embargo, el proceso cuenta con el catalizador de Pt-Sn/Al₂O₃ y la presencia de otros metales.

De la revisión de los datos de paradas de planta y mantenimiento de la unidad de Regeneración del Catalizador del CRP, se reporta la detección en muestras de costras de la torre de regeneración, como en los colectores de polvo y otros ductos, la presencia de metales entre los que se reportan: hierro, cuyas fases cristalinas identificadas fueron magnetita (FeFe₂O₄) y hematita (Fe₂O₃), aluminio, platino y silicio, así como la presencia de manganeso, níquel y estaño (Di Sarli , Bohórquez y Colina, 2004)

Algunos de estos metales, han sido identificados como catalizadores en la formación de PCDD y PCDF, en diversos estudios (Olie et.al, 1997, Ministry for the Environment of New Zealand, 2006). Sin embargo para el caso particular del Pt y Sn, no se dispone de información específica al respecto.

Sin embargo, Baccaud y colaboradores encontraron que en el proceso de regeneración del catalizador de la reformación de naftas, el Pt reduce la temperatura de oxidación del grafito (Antos et.al., 1995). Esta reducción de temperatura en la quema del coque, en presencia de grandes cantidades de platino, conduce a que el coque se polimerice en menor grado, a causa de la acción catalizadora del Pt en la hidrogenación de los precursores del coque durante la sección de reacción.

A medida que la proporción metal-ácido es mayor, la temperatura de quema del coque es más baja, lo cual favorece, la formación de depósitos carbonáceos menos polimerizados que a una temperatura menor, y en presencia de los otros factores discutidos previamente, pueden oxidarse y generar los PCDD/PCDF.

Otro efecto importante en el proceso de CCR durante la quema del coque, es el desbordamiento de oxígeno. La aceleración de la quema del coque en presencia del platino se puede explicar con la consideración de que el oxígeno es adsorbido sobre el platino, y de una forma activa, se desplaza a través de toda la superficie del soporte del catalizador hacia las partículas de aluminio coquificadas.

Weisz y Goodwin (citados por Antos et.al., 1995), examinaron la quema de los depósitos carbonáceos en los poros del catalizador, y observaron que la presencia de óxidos de metales de transición incrementaba la velocidad de la quema del coque en varios órdenes de magnitud, incluso Baker et al (citados por Antos et.al., 1995), evidenciaron en su trabajo, la *capacidad del platino para catalizar la oxidación del grafito a 500 °C*

Esto permite inferir, que de ser factible la formación de las PCDD/PCDF en el proceso de regeneración del CCR, el mecanismo mas favorecido sería el de fase heterogénea y via precursores, a temperaturas superiores a los 400 °C y con la presencia y acción del

catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ y otros metales que puedan encontrarse en la torre de regeneración, como se mencionó anteriormente.

10.1.8. Relación Azufre /Cloro

En el caso de la Reformación Catalítica de Naftas del CRP-Cardón, la cantidad de azufre como especie dimetilsulfuro y que ingresa con la carga de nafta, es menor a 0,5 ppm de Azufre. En la sección de pretratamiento, se elimina el azufre casi en su totalidad, porque el mismo actúa como veneno para el catalizador.

Por otra parte, en la sección de regeneración del catalizador, existe una etapa de sulfuración, en la cual se agregan muy pequeñas cantidades de azufre al catalizador, con la finalidad de bloquear los lados del catalizador que sean muy activos y evitar una excesiva hidrogenólisis y por ende, una rápida desactivación del catalizador.

No obstante, esta etapa de sulfuración se lleva a cabo luego de la quema del coque y la etapa de cloración, zonas seleccionadas con condiciones potenciales para la formación de los PCDD y PCDF. Por lo cual, se descarta una posible inhibición de los mecanismos de generación de dichos contaminantes debido al azufre.

Por otra parte la presencia en cantidades trazas de Azufre en el flujo proveniente de la sección de reacción de la reformación de naftas, no tendría un efecto inhibitor considerable en la formación de las PCDD y PCDF, no obstante podrían generar otros subproductos contaminantes en niveles muy bajos.

10.1.9. Otras condiciones de operación

Existen múltiples parámetros adicionales que han sido reportados como favorecedores de la formación de PCDD/PCDF en procesos de combustión, sin embargo la información cuantitativa no se encuentra disponible. En el caso del CCR, se consideraron relevantes los siguientes:

- **Vapor de Agua:**

Para los incineradores de desechos municipales, la humedad en la alimentación conduce a condiciones de combustión más pobres lo cual favorece la generación de concentraciones mayores de carbón orgánico en las cenizas volantes, y en la formación de PCDD/PCDF. En el CCR de CRP, no se inyecta vapor de agua al regenerador, aun y cuando esta considerado en su diseño, puesto que el nivel de humedad proviene de la recirculación de los gases y el vapor que se genera en el sistema de aquellas zonas donde se forma o libera (combustión y secado de gases).

El ajuste de las condiciones de operación en la torre de regeneración, buscan garantizar la quema casi completa del coque en el catalizador gastado, por lo cual la humedad no debería ser considerado un factor crítico tanto para la combustión como su influencia en la potencial formación de PCDD/PCDF.

- **Presión del Sistema**

La presión de operación, no influye directamente en la formación de las PCDD/PCDF. Sin embargo en el proceso de regeneración del CCR, una baja presión decrece la capacidad de quemado del coque en la zona de quemado, lo que implica la formación de mayores especies de carbón orgánico. Una presión elevada, disminuye la remoción del agua en la zona de secado, lo cual trae como consecuencia un elevado nivel de humedad en el gas de cloración, favoreciendo la potencial formación de PCDD/PCDF, como fue comentado anteriormente. Sin embargo en el caso del CCR de CRP, este valor se mantiene constante en máximo 2,8 atm y su control es estricto, lo cual impide cambios abruptos en el flujo del sistema de regeneración y por ende no debería influir de manera relevante en la potencial formación de los contaminantes estudiados.

11. RESULTADOS DEL MODELAJE TERMODINÁMICO

11.1. Propuestas de Reacciones químicas genéricas

Las reacciones químicas propuestas, se fundamentaron en la información disponible del proceso, específicamente en las zonas de quema y cloración, indicadas en la tabla 16.

Tabla 16. Reacciones que intervienen en la torre de regeneración del catalizador, involucradas en el estudio de formación de las PCDD/PCDF.

Zona	Reacción principal	Operación
Zona de quema	Coque + O ₂ → CO ₂ + H ₂ O (14)	Combustión del coque depositado en el catalizador.
Zona de cloración	Comp orgclorado + O ₂ + H ₂ O → HCl + CO ₂ (15) Base-OH + HCl → Base-Cl + H ₂ O (16)	A partir del compuesto clorado se forma HCl, el cual reacciona con la base del catalizador, logrando así la cloración de la misma.

Las reacciones químicas genéricas que fueron propuestas en esta investigación y que podrían conducir a la formación de PCDD y PCDF en las secciones seleccionadas anteriormente, operando en quema blanca, fueron las siguientes:



Las letras a, b, c, d, e, f, y g, representan los coeficientes estequiométricos de cada reacción; y la designación “coque” y “dioxina o furano”, corresponde a las moléculas reactantes y producto isómero de PCDD/PCDF respectivamente, que se estudiarían en cada modelaje. De ahora en adelante, el documento referirá a la reacción genérica (27*) como reacción tipo 1 (R1) y a la reacción genérica (28*) como reacción tipo 2 (R2).

Las diferencias en las reacciones propuestas, partiendo de los mismos reactantes base, como son el coque, el oxígeno y el percloroetileno, obedecen a lo siguiente:

- En el primer caso, partiendo de la reacción general de combustión que ocurre en la zona de quema, y la contaminación de aire con percloroetileno que asciende en la torre de regeneración, infiere que además de los productos de combustión como dióxido de carbono (CO₂) y agua (H₂O), podrían generarse las dioxinas y furanos.
- En el segundo caso, se tomó como base el caso anterior y la reacción inicial que ocurre en la zona de cloración, para producir HCl en la posterior cloración de la base del catalizador (M.U., s.f.), y considerando además el reporte de la composición de los gases de salida del venteo mencionada en el manual UOP (MU,s.f.), se infiere que los PCDD y los PCDF también podrían generarse en esta reacción.

11.2. Condiciones operacionales del proceso como variables para el modelaje

En la tabla 17 se presentan las cuatro condiciones operacionales consideradas como variables de mayor importancia en el modelaje objeto de la investigación, con sus valores típicos establecido por diseño y los empleados en la planta del CRP-Cardón, de acuerdo al modo de quema blanca.

Tabla 17. Condiciones de operación de la torre de regeneración, involucradas en el estudio de formación de las PCDD/PCDF.

Condición / Variable	Rango recomendado	Operación CCR-CRP
1. Flujo o proporción de circulación del catalizador.	50% y el 90 % del valor de diseño de la torre. La planta de CCR-CRP está diseñada para tratar en su nivel máximo 2430 Kg/h.	El valor reportado para el CRP es de aproximadamente el 80 % del valor de diseño. Cada ciclo incorpora 135 Kg de catalizador.
2. Contenido de oxígeno en la zona de quema	El oxígeno se debe encontrar entre 0,5 y 0,8 % molar.	En operación normal se mantiene en 0,8 % molar . Para ello se controla el exceso de aire presente en la torre, a través del venteo de la misma. En el Anexo 3 se detalla el cálculo de moles de Oxígeno.
3. Contenido de coque en el catalizador gastado	El rango reportado de coque contenido en el catalizador gastado está entre 3 y 7 % en peso de coque. Dentro de este rango, el desarrollo del catalizador y la vida del mismo son óptimos.	Valores típicos de la refinería se encuentran en el orden de 2.3 a 5 % en peso de coque.
4. Flujo o proporción del Gas de regeneración	El flujo de gas recomendado es el 100% al de diseño (79 Tn/día de aire)	El flujo de regeneración del gas no está controlado. La cantidad de aire que ingresa al regenerador es 40 Ton/día aprox. Se consume aproximadamente 10 T de aire en el proceso y 2000 T/día se encuentra en recirculación.

Es importante destacar que las 4 variables mencionadas se encuentran interrelacionadas, es decir, cada una de ellas tiene un límite o un rango de operación aceptable, que puede ser ajustado por las otras tres variables. En la práctica, el operador tiene control directo sólo sobre dos variables: el flujo o proporción de circulación del catalizador y el oxígeno en la zona de quema.

Estas variables de operación son dependientes del resultado de su manipulación, es decir, que sus valores están sujetas a alcanzar a la salida de la torre de regeneración, un porcentaje de coque contenido en el catalizador menor al 0.2 %, y adicionalmente garantizar que este tenga centros libres de coque. Para ello, se requiere de otros

parámetros de operación relacionados con el buen funcionamiento de la unidad de regeneración del catalizador.

En este sentido, se consideraron para el estudio termodinámico, los parámetros indicados en la tabla 18, en los rangos por diseño y empleados en la Refinería de Cardón.

Tabla 18. Parámetros adicionales involucrados en el estudio de formación de las PCDD/PCDF.

Parámetro	Rango recomendado	Operación CCR-CRP
<u>Temperaturas del lecho en la zona de quema</u>	Las temperaturas de entrada son controladas, siendo las recomendadas a cada zona: Zona de quema: 477 °C (promedio) Zona de cloración: 510 °C Zona de secado: 565 °C Zona de reducción: 543 °C.	El perfil de temperatura se mantiene en estricto control, y sus valores son los mismos al de diseño, exceptuando el de la zona de reducción el cual opera a 525 °C. Para los cálculos termodinámicos se tomaron 480 y 590 °C
<u>Presión de operación de la torre</u>	La presión de operación para la torre de regeneración es de 35 psig (2.5 Kg/cm ² g). El rango recomendado es de 2,1 a 2,8 atm.	Se emplea un controlador de presión y se mantiene en 2,5 atm.
<u>Flujo del gas de cloración</u>	El rango de operación para el gas de cloración se encuentra entre el 50 y el 100 % del diseño.	El cloro requerido es controlado, utilizado una bomba de inyección del percloroetileno. El remanente del aire de la zona de secado se convierte en el gas de cloración, por lo que éste depende del flujo de circulación del catalizador y del coque contenido en el catalizador gastado. La corriente de aire que sale de la zona de cloración y parte del secado es llevada para su venteo (aprox. 30 T/día)
<u>Cloro utilizado para regenerar el catalizador</u>	El rango de operación para el catalizador regenerado esta comprendido entre 1.1 y 1.2 % en peso de cloro. En este rango la actividad y la selectividad del catalizador son óptimas.	Para determinar la cantidad requerida del compuesto clorado se realizan los cálculos presentados en el Anexo 7

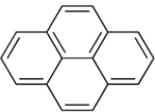
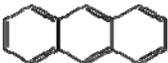
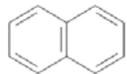
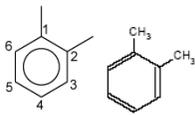
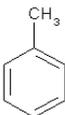
Las reacciones específicas de la potencial formación de los PCDDy PCDF, se definieron en función del análisis individual de los reactantes y productos, cuyos resultados se presentan a continuación.

11.3. Moléculas seleccionadas como modelo del Coque

Considerando que el coque depositado en el catalizador, puede presentar diferente naturaleza, composición y estructura molecular, en función a las condiciones del proceso donde fue generado, su representación a través de modelos puede ser muy diversa y compleja.

Para la presente investigación, se seleccionaron y emplearon cinco moléculas representativas del coque, listadas en la tabla 19 y en la cual se indican sus propiedades más importantes, discutiendo a continuación la justificación de dicha selección.

Tabla 19. Moléculas modelo empleadas como representación del coque en la simulación del coque y sus propiedades más importantes.

Nombre común / IUPAC	Fórmula condensada	Peso Molecular (g/mol)	Pto de ebullición	Presión de Vapor	Punto de Fusión/ Color	Estructura
Pireno	C16H10	202,24	404 °C a 760mm Hg	-	mp:156 °C /incoloro	
Antraceno	C14H10	178,23	342 °C a 760mm Hg	-	mp:218 °C /cristales blancos	
Naftaleno	C10H8	128,2	218 °C	0,05 mmHg a 20 °C	mp:80,2°C cristales blancos	
Xileno 1,2-dimetilbenceno 1,3-dimetilbenceno 1,4-dimetilbenceno	C8H10	106,17	137-145 °C 138 °C 144 °C 138 °C	Kpa 1,1 (25°C) 0,9 (25°C) 1,2 (25°C)		
Tolueno	C7H8	92,14	110,6 °C	2,02 Kpa a 21,9 mmHg y 20 °C	mp:- 95 °C liquido incoloro	

En la investigación realizada por Beard et al. (1993), se utilizó muestras de catalizador gastado tomadas de una planta de Reformación Catalítica de Naftas de una industria petrolera, y dichas muestras fueron sometidas a un estudio cromatográfico. Los resultados obtenidos del estudio, demostraron que el coque depositado sobre el catalizador se encuentra constituido por diferentes **hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs)**, siendo las moléculas del **pireno, el antraceno y el naftaleno** las que se identificaron en mayores proporciones.

En la figura N° 24, se presenta el cromatograma obtenido por Beard et. al. (1993), en donde claramente se pudieron identificar diferentes hidrocarburos aromáticos.

Partiendo de esta información, se seleccionaron a dichas moléculas para el estudio de factibilidad de formación de los PCDD/PCDF en el proceso de CCR, tomando en consideración que son estructuralmente similares.

Estas moléculas aromáticas al oxidarse y clorarse pueden considerarse precursoras en la formación de dioxinas y furanos, tal como lo planteó Milligan y Altwicker, (1996a), en su estudio, al evaluar en la fase gas que el 2,3,4,6-tetraclorofenol es el precursor más eficiente en la formación de PCDD.

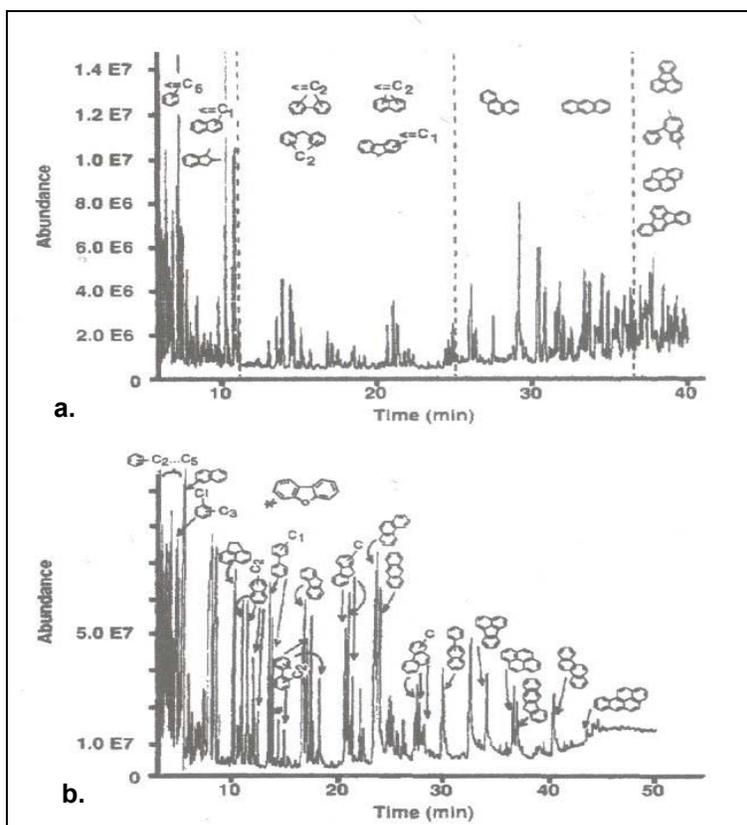


Figura 24. a.)Cromatograma de una muestra de coque extraído de un catalizador gastado, b.) Cromatograma obtenido del gas de combustión de un catalizador gastado en quema simulada. Comatogramas obtenidos del estudio de coque depositado sobre el catalizador de una unidad de Reformación Catalítica de Naftas (Beard et.al., 1993).

Es importante destacar que Bear et. al, encontró en su estudio para el cromatograma representado en la Fig 24 b. un dibenzofurano, el cual fue considerado un precursor potencial de las PCDF en el proceso de regeneración.

Por otra parte, se evaluó la información suministrada por la empresa, en cuanto al análisis elemental realizado al catalizador R-134 del CCR en la planta del CRP Cardón, a fin de evaluar la composición característica del coque en el catalizador gastado. En la tabla 20, se presenta de forma resumida estos resultados.

Tabla 20. Resultados reportados para una muestra de catalizador R-134 gastado del CCR del CRP-Cardón. (Gerencia Técnica de Refinación INTEVEP. PDVSA, 2006).

Fecha	Pt (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Si (ppm)	Cl (%)	Carbón (%)	Otros	Area superficial
Nov 04	1950	10,4	1764	< 5	130	1,21	3,441	-	144 m ² /g
Dic 04	1540	10,6	1913	< 5	114	1,03	5,038	-	139 m ² /g
Ener 05	1420	12,0	2180	< 5	238	1,11	4,169	-	140 m ² /g
Feb 05	2130	15,8	2600	< 5	170	0,86	4,385	-	144 m ² /g
Jul 06	2040	13,1	3170	< 5	180	1,3	2,837	Sn: 2670 ppm Ni: 11,6 ppm V: 9,07 ppm	149 m ² /g

De este reporte, se tomaron los porcentajes de carbón y cloro en el catalizador gastado, para etapas posteriores de la investigación. Sin embargo, para la definición del modelo representativo de coque, estos datos no arrojaron información concluyente.

Por esta razón se consideró necesario aplicar la técnica de temperatura-programada de oxidación (conocida por sus siglas como TPO) a una muestra de catalizador R-134 gastado del CRP, para corroborar la composición y posible caracterización del coque.

Aún y cuando para el estudio de la desactivación del catalizador por la coquificación durante el proceso de reformación catalítica de naftas y la determinación de la composición y naturaleza del coque, se han empleado técnicas instrumentales muy especializadas y avanzadas, el TPO es reportada por Navaro, O. y Wang, J. 2004, como una técnica instrumental válida, para la identificación inicial de moléculas que conforman el coque, así como para evaluar su comportamiento en el proceso de combustión.

Los resultados obtenidos del TPO aplicado a una muestra de catalizador R-134 gastado, proveniente de la planta de CRP-Cardón, fueron los siguientes:

- El espectro del TPO y su correspondiente derivada (DGT), mostrados en la Fig. No 25, y 26, evidenciaron dos inflexiones importantes a 150,8 °C y 502 °C aprox., las cuales corresponden a reacciones de combustión en donde se alcanzaron las máximas velocidades de pérdida de masa.
- Se pudo contrastar el resultado del TPO (coincidiendo en tiempo y perfil) con la señal de salida de la masa 44 (correspondiente al CO₂), y masa 43 (atribuida al mismo CO₂ con un isótopo de oxígeno). En el primer caso, se obtuvo un máximo entre los 490 a 500 °C, correspondiente al 96,17 % de pérdida en masa de la muestra, mientras que el de 43, se evidenciaron 2 picos a 150,8 °C y a 500 °C, con igual perfil de salida que la masa 44. En la Figura 27a y b se muestran las señales obtenidas para las masas indicadas.

Al superponer las señales obtenidas para las masas 43 y 44, como se presenta en la Fig 28, se observó que guardaban el mismo perfil en su conjunto. De esta forma el perfil de dos máximos en la masa 43, permitió inferir que ocurren dos procesos importantes de combustión con depósitos carbonáceos en el catalizador de diferente naturaleza.

Este resultado coincide con lo reportado en la literatura (Navaro and Wang, 2004; Martín et.al.,2005) en la cual se indica que en casos donde el TPO esta bien resuelto, pueden observarse dos picos: uno a bajas temepaturas (entre 250 y 300 °C) correspondiente a la combustión del coque depositado en la fase metálica del catalizador, mientras que el segundo pico, a una temperatura de 400 a 450 °C, atribuido a la combustión del coque depositado en los sitios acídicos sobre el soporte del catalizador, tal como se muestra en la figura 29.

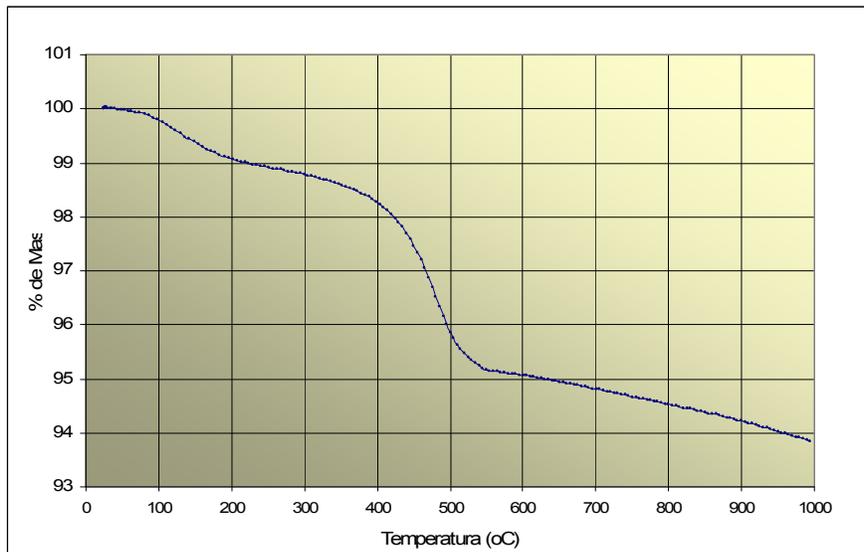


Figura 25. Espectro de TPO de una muestra catalizador gastado R134 de la unidad de Reformación Catalítica de Naftas del CRP- Cardón.

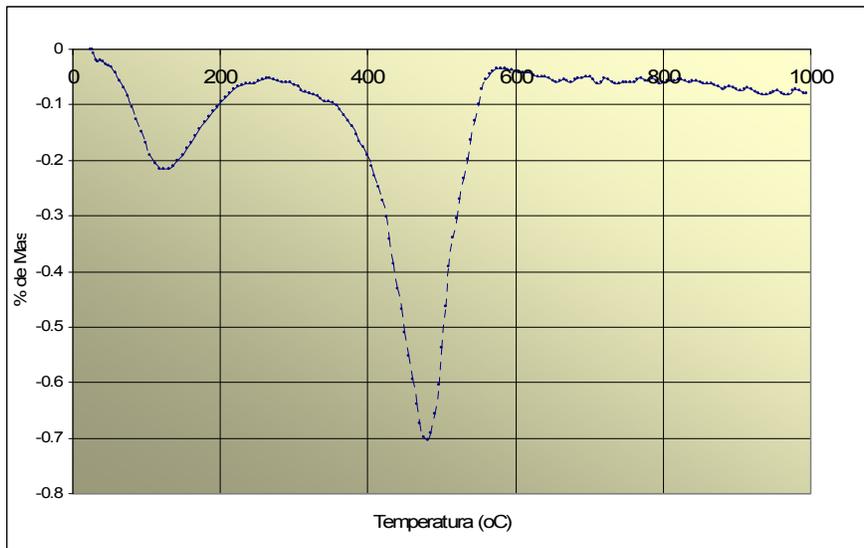
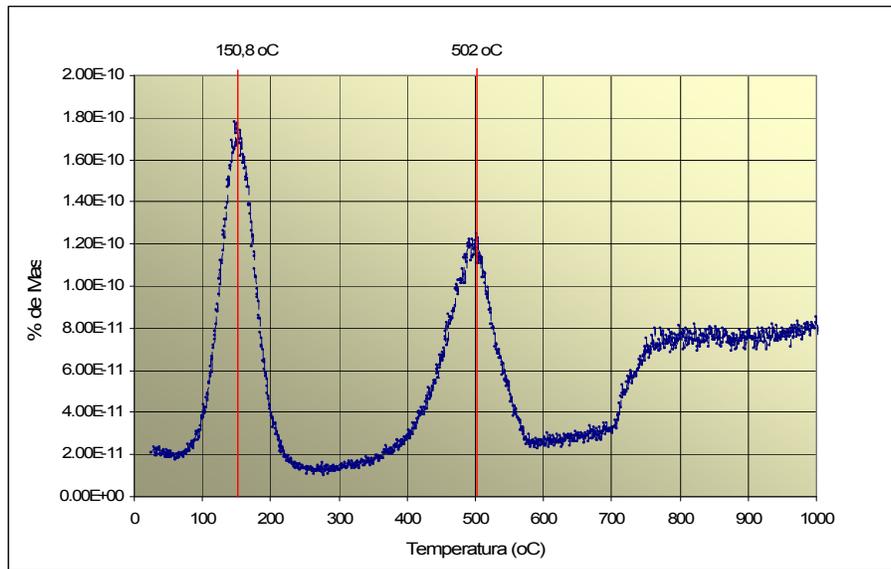
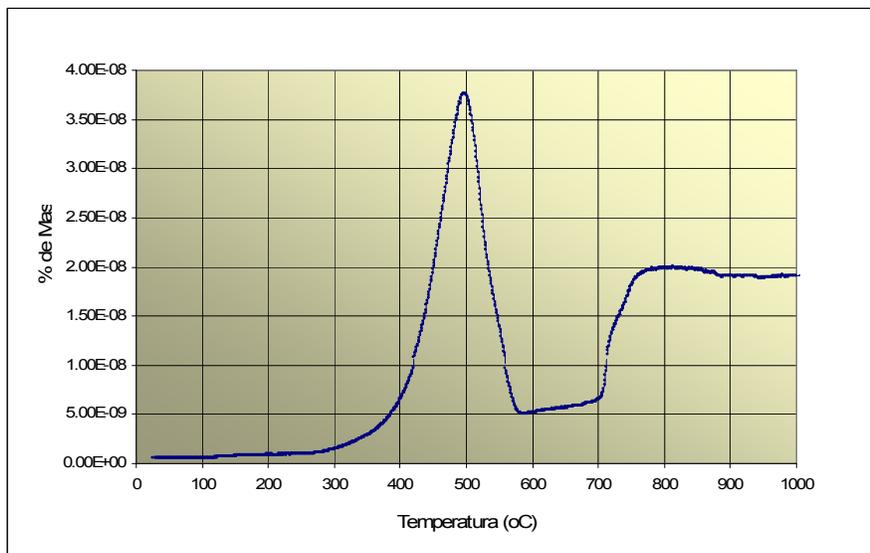


Figura 26. DGT del TPO de una muestra de catalizador gastado R134 de la unidad de Reformación Catalítica de Naftas del CRP-Cardón.



a. Señal registrada para la masa 43



b. Señal registrada para la masa 44

Figura 27. Señales masa 43 y 44 de los gases monitoreados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 de la unidad de CCR en CRP-Cardón.

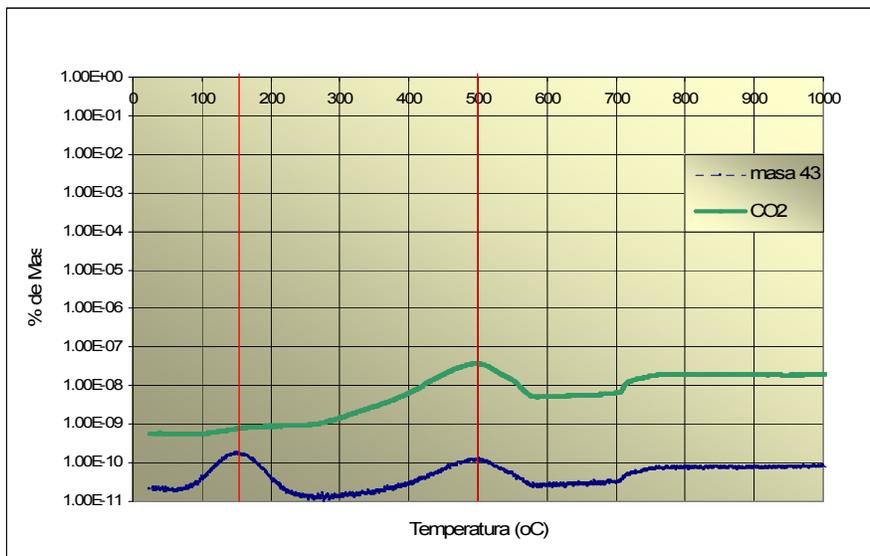


Figura 28. Superposición de las señales de las masas 43 y 44 del TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 de la unidad de CCR en CRP-Cardón.

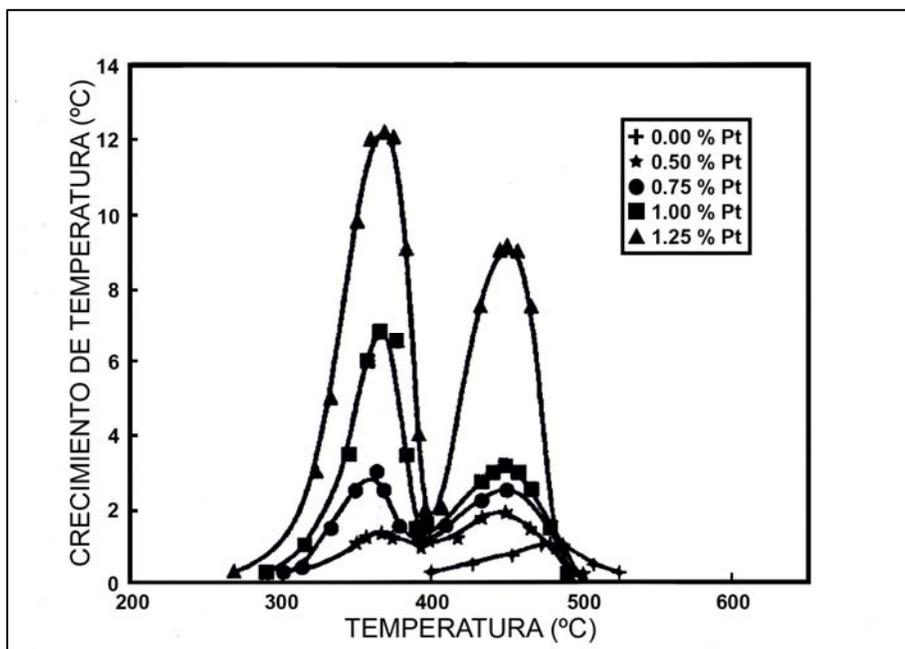
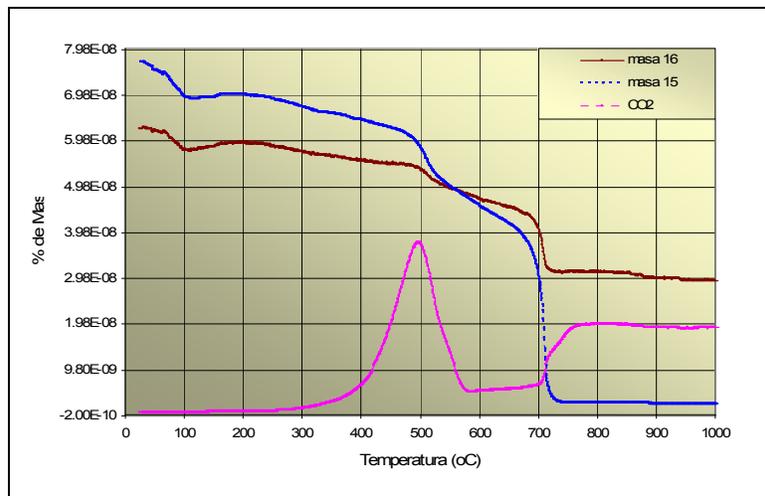


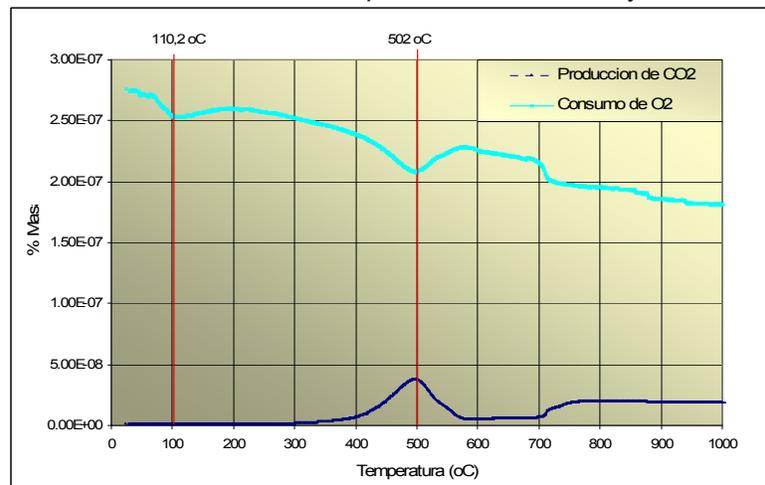
Figura 29. Set de termogramas de TPO para diferentes series de coque de reformación catalítica con varios porcentajes de Pt. (Navaro and Wang, 2004)

Sin embargo, también se reporta en la bibliografía, que en el caso de la reformación catalítica, la resolución del espectro del TPO depende del contenido de coque y la presión parcial de oxígeno en la prueba (Navaro and Wang, 2004). Cuando el contenido de coque es menor a 0,1 % en peso, es difícil realizar una caracterización del catalizador por TPO. No obstante, tomando en cuenta el porcentaje de coque en la muestra estudiada, y el objeto de la presente investigación, esta limitación no impidió obtener resultados útiles para la selección de moléculas modelo del coque para el modelaje termodinámico.

- Las señales obtenidas para una masa de 15 y 16 correspondiente al oxígeno atómico, así como para la masa del O₂ (32), mostradas en la Fig. 30 a y b presentaron una disminución progresiva, alcanzando el mayor consumo a una temperatura de 500 °C aproximadamente, coincidiendo con la máxima producción del CO₂ (masa 44).



a. Señales obtenidas para las masas 15,16 y 44



b. Señales obtenidas para las masas 32 y 44

Figura 30. Señales registradas para las masas 15,16 y 32 de los gases monitoreados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 del CCR en CRP-Cardón.

Al observar la cantidad de oxígeno consumida con respecto a la producción del CO₂, se pudo inferir que el coque depositado sobre el catalizador Pt-Sn/Al₂O₃ corresponde a la fórmula CH_x, tal como se reporta en la literatura (Navaro and Wang, 2004).

Así mismo, numerosos estudios sobre los depósitos hidrocarbonáceos, por espectroscopia IR entre otras técnicas, sin importar el tipo de catalizador usado o la naturaleza del agente de coquificación, han obtenido evidencias de la presencia de enlaces C-H aromáticos, de grupos metileno y de anillos aromáticos en todas las instancias (Navaro and Wang, 2004).

- En la tabla 21 y en la figura 31, se presentan los resultados obtenidos del seguimiento de los gases generados en la prueba del TPO, con diferentes masas de interés como son posibles hidrocarburos y fragmentos característicos de una degradación de estructuras precursoras aromáticas más complejas.

Tabla 21. Resultados del seguimiento de gases generados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador R-134 gastado del CCR del CRP-Cardón.

Masa	Temp max (°C)	Máximo % masa	Compuesto posible
91	176,21	6.22E-10	Tolueno, Xileno
92	167.19	2.63E-10	Tolueno
80	207.33	7.75E-12	-
78	187.68	4.98E-11	Benceno
71	155.78	3.13E-11	C8
56	146.80	4.88E-11	C8
50	171.27	9.37E-11	Tolueno
	695.43	6.27E-11	C8

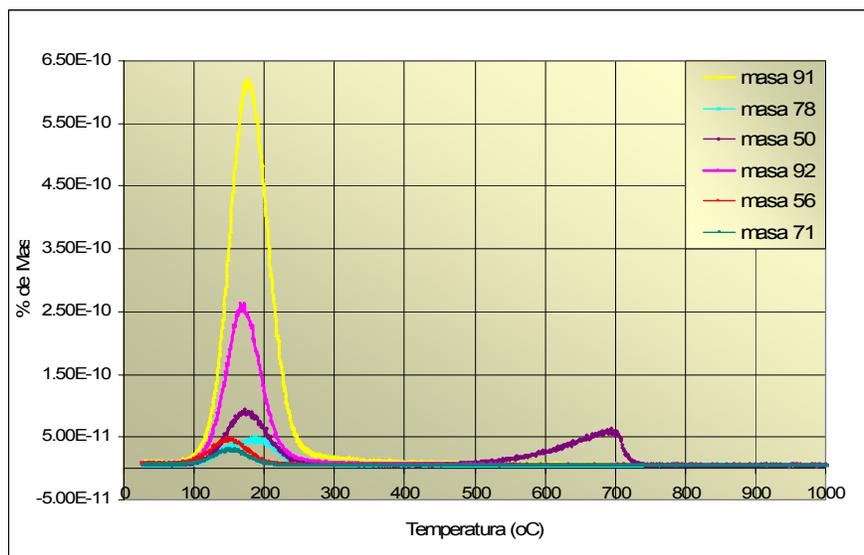


Figura 31. Señales registradas para las masas 92, 91, 78, 71, 56 y 50 de los gases monitoreados en el TPO aplicado a una muestra de catalizador gastado R134 del CCR en CRP-Cardón.

En la figura 31, se pudo observar una señal a la masa 91, con la mayor cantidad de producción en relación a las otras masas estudiadas, alcanzando su máximo a una temperatura de 176 °C aproximadamente.

Al consultar algunos espectros de masas de compuestos aromáticos como el xileno y tolueno, presentados en la fig 32., se pudo identificar un pico base característico con una masa de 91, el cual corresponde a la ruptura de un enlace bencílico, como parte de un fragmento de la estructura de origen aromática, y en la cual el catión bencilo se reordena a ion tropilio detectado a esta relación m/z.

Para el espectro de masas del tolueno, se identificaron picos característicos con una relación m/z de 92 y 50, los cuales también pudieron detectarse en el TPO obtenido.

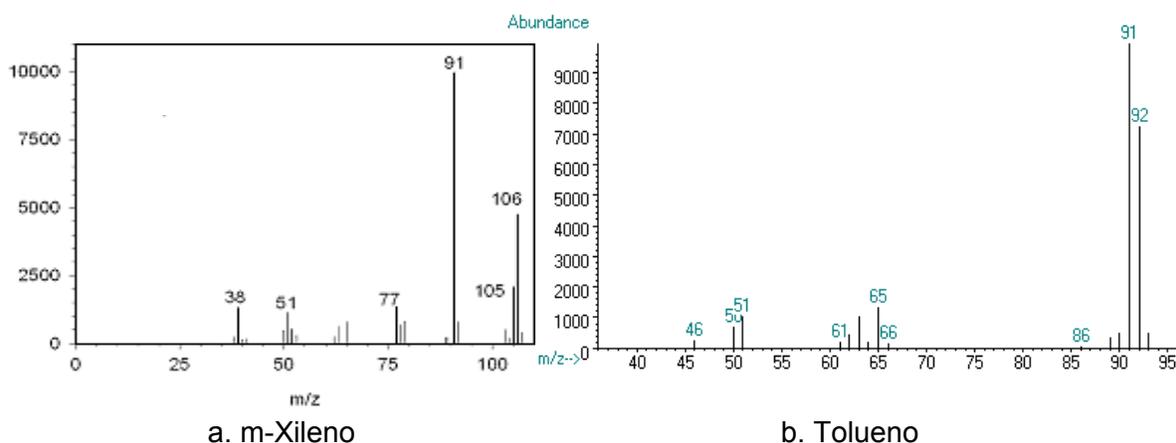


Figura 32. Espectros de masas de m-Xileno y Tolueno.

De acuerdo a estos resultados, se pudo evidenciar que el coque depositado en el catalizador gastado R-134 empleado en la reformación catalítica de naftas del CRP-Cardón, contiene hidrocarburos aromáticos (como fue reportado por Martin, et. al (2005) y fragmentos de una degradación de estructuras aromáticas mas complejas (craqueo oxidativo), tales como los identificados: Xileno, el Tolueno además del pireno, antraceno y naftaleno, reportados por Beard et. al en1998.

En este sentido, estas especies aromáticas fueron seleccionadas como modelo de coque y especies precursoras para el estudio termodinámico de la potencial generación de los PCDD/PCDF en el proceso de CCR, tanto por su estructura molecular, como por ser una fuente de hidrógeno necesaria para la producción de estos contaminantes, de acuerdo a las reacciones planteadas.

Por otra parte, el análisis del catalizador gastado por esta técnica, permitió evidenciar la gran heterogeineidad en la distribución del coque en el catalizador, lo cual coincide con lo reportado por Navaro and Wang, 2004, en cuanto a la detección de remanentes de coque en tres formas (el coque no es depositado en monocapa): una cantidad constante de

carbón residual; carbón formado reversible e instantáneamente durante la operación y bajo condiciones de trabajo (los que pudieran ser extraídos y analizados); carbón absorbido irreversiblemente y acumulado durante reacciones posteriores después de muchas horas de funcionamiento y con eventual formación de estructuras gráficas.

Esta distribución, de ser factible la formación de las PCDD/PCDF, posiblemente permita definir el mecanismo de su origen en el proceso estudiado: reacción en fase homogénea o de forma heterogénea sobre la superficie del catalizador y proceso de combustión.

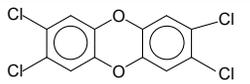
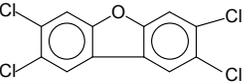
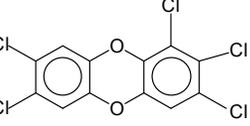
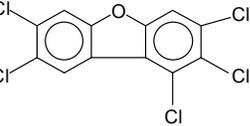
- No se observaron cambios importantes para la masa correspondiente al CO y las masas 40,14. Para la masa 18, correspondiente al H₂O, se pudo observar un incremento progresivo, como consecuencia de la pérdida de humedad en la muestra.
- Alrededor de los 600°C, se evidenció la estabilización y valor constante de la mayoría de las señales de las correspondientes masas monitoreadas. Al alcanzar una temperatura de 712 °C aprox., se observó en todos los espectros de los gases monitoreados, una perturbación o cambio súbito del comportamiento de la línea base o señal registrada para cada caso (Figura 30a.)

Esta situación pudo ser atribuida posiblemente a la sinterización del platino en el catalizador R-134 de Pt-Sn/Al₂O₃ del CRP. Se ha reportado esta situación a *temperaturas superiores a 500 °C*, en algunos catalizadores del proceso de reformación, lo que conlleva a la pérdida de área activa del catalizador (Baker et al. Citado por Antos et.al, 1995).

11.4. Productos de PCDD y PCDF estudiados

Los isómeros de dioxinas y furanos seleccionados para el modelaje, son presentados a continuación en la tabla 22, los cuales cumplieron con la primera y segunda premisa establecida en el método de investigación:

Tabla 22. Isómeros de PCDD/PCDF seleccionados para el modelaje termodinámico.

PCDD / PCDF	Fórmula condensada	TIF	Estructura
2,3,7,8-Tetracloro-paradibenzo-dioxina (2,3,7,8-TCDD).	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	1	
2,3,7,8-Tetracloro-dibenzofurano (2,3,7,8-TCDF)	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	0.1	
1,2,3,7,8-Pentacloro-paradibenzo-dioxina (1,2,3,7,8-PeCDD)	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	0.5	
2,3,4,7,8 pentacloro-dibenzofurano (2,3,4,7,8-PeCDF)	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	0.5	

Con la finalidad de facilitar la nominación de los isómeros estudiados, se empleará en las discusiones y en el resto del documento los acrónimos (TCDD, TCDF, PeCDD, PeCDF), sin la numeración de las correspondientes sustituciones en la molécula.

11.5. Reacciones químicas específicas

En el Anexo 9, se presentan las reacciones balanceadas obtenidas para cada molécula de reactantes y productos, propuestas para su estudio.

Es importante señalar que aún y cuando se pudieron plantear múltiples reacciones, tanto secundarias como intermedias que condujeran a la formación de las PCDD/PCDF, el estudio de multiequilibrio garantiza que dicha conexión entre reactantes iniciales y productos esperados, sea aquella que requiera la menor energía y por ende la más factible. Esto permite asegurar que los resultados de distribución de productos presentados más adelante en este capítulo, han seguido el camino en el cual se alcanza el equilibrio, prescindiendo de otras reacciones que conduzcan al mismo resultado final.

Se descartó de esta forma, la identificación de otras reacciones implícitas o subreacciones (caminos de reacción que corresponderían al mecanismo cinético), puesto que en la metodología de investigación así se definió.

11.6. Resultados del Modelaje de Reacciones Químicas Propuestas

11.6.1. Propiedades Termodinámicas de PCDD/PCDF y especies en estudio.

Originalmente, esta etapa consistía en especificar las propiedades termodinámicas como la capacidad calorífica (C_p), entalpía de formación (ΔH_f) y la entropía (S_f), de especies involucradas, entre ellas las dioxinas y los furanos, a partir de investigaciones previas. Sin embargo, los datos reportados para estas sustancias son escasos.

Además, debido al gran número de isómeros existentes y a la elevada toxicidad de algunos de ellos, la información experimental de sus propiedades termodinámicas también es difícil de obtener. Esta es una de las razones por las cuales, el entendimiento de la formación y distribución relativa de congéneres de PCDD/PCDF a partir de las fuentes de emisión, se ven limitados de manera significativa de manera cuantitativa, como lo expresan Eun Lee y Choi (2003).

En ausencia de data experimental, se compararon algunas estimaciones y predicciones teóricas de las propiedades termodinámicas, particularmente de la entalpía de formación, reportadas por diversos autores y métodos, dentro de los cuales se evaluaron:

- Koester y Hites, 1988 y Fokin et al., 1989, quienes trabajaron con el modelo computacional Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO).
- Shaub (1982-1893), Murabayashi y Moesta (1992), Ritter y Bozzelli (1994), Thompson (1995), Dorofeeva y Gurvich, por adición de grupos (GAM);
- Jung Eun Lee, Wonyoung Choi y Byung Jin Mhin (2003), Dorofeeva y Yungman, (2003) con el método abinicio Density Functional Theory (DFT).

Sin embargo, se realizó durante la investigación, el cálculo de las propiedades termodinámicas de los 4 isómeros estudiados y otros PCDD/PCDF, empleando para ello métodos semiempíricos como AM1, MNDO3 y PM3, los cuales involucran mecánica cuántica y mecánica molecular. Los resultados obtenidos para la entalpía de formación ΔH_f , capacidad calorífica C_p , y la entropía S_f , se presentan en la tabla 23, 24 y 25 respectivamente, para las dioxinas y furanos estudiados, incluidos los valores reportados por otros autores para el caso de ΔH_f , a fin de facilitar la discusión.

Tabla 23. Entalpías de formación ΔH_f (Kcal/mol) de dioxinas y furanos obtenidos en esta investigación, por los métodos AM1, MNDO3 y PM3 a 298K y una presión de 1 atm, y datos reportadas por diversos métodos y autores (Dorofeeva et.al 1999 ; 2003; Eun Lee y Choi,2003).

Compuesto	ΔH_f Experimental	MNDO Report.	GAM Report.	DFT Report.	AM1 obtenido	MNDO/3 obtenido	PM3 obtenido
DD (*)	-(12.52± 2.2) ^a -(14.8 ± 4.4) -(14.1 ± 1.1)	-23.53	14.8±3.8	-11.65 -14.15	2,659	- 46,068	-9,342
1-MCDD (*)	-(22.05 ±4.8) -(21,1 ± 1,1) ^b -(20.5 ± 1.6)	-	-(22.45±10)	B: -17.12 C: -17.15 -18.6	-1,281	145,19	-14,31
2-MCDD (*)	-(18.53 ±3.3) ^a -(17,7 ± 0,8) ^b -(20.5 ± 1.6)	-	-(22.45±10)	A: -20.55 B: -19.08 C: -19.05 -20.41	-3,736	45,43	-15,75
2,3-DCDD (*)	-(27.98±6.9) ^a -(26,7 ± 1,6) ^b	-	-(28±10)	B: -23.6 C: -23.65 -23.50	-8,598	139,923	-21,02
2,3,7,8-TCDD (**)	-	-46.75	-(41±15)	A: -31.92 B: -34.44 C: -34.03 -32.12	-19.44	327.88	-32,48
1,2,3,7,8-PeCDD (**)	-	-	-	A: -32.04 C: -37.8 -32.46	-21.20	524.51	-36.23
1,2,3,4,7,8-HxCDD	-	-49.15	-(55±30)	-31.81 -42.45 -32.37	-22,67	722,311	- 40.06
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	-	-50.20	-(61.5±35)	-31.53 -45.85 -32.33	-24,34	909,05	-43,81
OCDD		-50.88	-(68.7±40)	-30.86 -50.08 -31.87	-35,731	1107,512	-47,54
DF (*)	11.29 ± 1.4 ^a 13.2 ± 0.07	-	19.86 13.18 13.20 13.83±5	-	36,551	11,545	25,584
1-MCDF	-	-	6.210 6.350 6.130 5.970 ± 0.07	-	NE	NE	NE
2,3-DCDF	-	-	3.58 1.38 0.88 0.71 ± 1.19	-	NE	NE	NE
2,3,7,8- TCDF (**)	-	-9.3	-27.06 .12.44 -(12.5±10)	-	13.63	188.282	1.89
1,2,3,6,7-PeCDF	-	-10.100	-26,960 -13.390 -16.070 (-18.1±4.7)	-	NE	NE	NE

Compuesto	ΔH_f Experimental	MNDO Report.	GAM Report.	DFT Report.	AM1 obtenido	MNDO/3 obtenido	PM3 obtenido
2,3,4,7,8-PCDF (**)	-	-	-	-	9.59	243.22	-2.65
1,2,3,4,7,8 HxTCDF	-	-13.7	-(26.35±25)	-	NE	NE	NE
1,2,3,4,6,7,8- HpCDF		-13.08	-35.75 -14.02 -20.7 -31.52±7.1	-	NE	NE	NE
OCDF	-	-12.63	-(40.2±35)	-50.73	4,530	590,317	-12,827

Nota: (*) isómeros, de los cuales se han calculado valores de entalpía de formación experimentales.

(**) Isómeros que presentan mayor toxicidad, y que fueron objeto de estudio de esta investigación.

NE: No evaluada en la presente investigación.

^a: Valores empleados como patrones de referencia en esta investigación

^b: Eun Lee y Choi, 2003; Tan et.al. 2001.

Tabla 24. Valores de Cp (cal/K/mol) de las dioxinas y furanos estudiados, calculados en esta investigación por los métodos computacionales AM1, MNDO3 y PM3 a 298 K y 1 atm.

Compuesto Cp (cal/K/mol)	AM1	MNDO/3	PM3
DD	40.63	45.37	42.15
1-MCDD	44.19	50.37	45.90
2-MCDD	44.22	49.32	45.92
2,3-DCDD	47.77	53.22	49.64
TCDD	54.91	61.01	57.12
TCDF	51.48	61.05	53.63
1,2,3,7,8-PeCDD	58.46	65.88	60.85
2,3,4,7,8-PeCDF	55.01	60.89	57.32
1,2,3,4,7,8-HxCDD	62.00	70.04	64.6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	65.55	74.41	68.34
OCDF	65.51	73.51	68.39
DF	37.19	41.58	39.66
OCDD	69.08	78.91	72.07

Tabla 25. Valores de Sf (cal/K/mol) de las dioxinas y furanos calculadas en esta investigación, por los métodos computacionales AM1, MNDO3 y PM3 a 298 K y 1 atm.

Compuesto Entropía (cal/K/mol)	AM1	MNDO/3	PM3
DD	95.96	97.1	96.28
1-MCDD	104.30	107.56	103.38
2-MCDD	103.07	104.52	103.57
2,3-DCDD	109.55	11.89	110.59
TCDD	123.08	126.29	124.94
TCDF	115.99	126.71	118.46
1,2,3,7,8-PeCDD	131.97	133.79	131.97
2,3,4,7,8-PeCDF	122.47	128.21	125.46
1,2,3,4,7,8-HxCDD	136.90	142.09	139
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	142.29	149.70	146.29
OCDF	143.38	154.12	146.40
DF	88.66	91.56	89.85
OCDD	148.56	158.65	153.28

Como se puede observar en la tabla 23, los datos reportados para la entalpía de formación de algunos isómeros por diferentes métodos, presentan discrepancias importantes para un mismo isómero, alcanzando hasta valores de aproximadamente 30 Kcal/mol de diferencia. Por esta razón, no se han podido establecer valores estándar para las propiedades termodinámicas de esta numerosa familia de compuestos organoclorados lo expresó Eun Lee et.al., 2003.

Adicionalmente, es importante destacar, que específicamente, para los 4 isómeros de interés, no se dispone de datos experimentales, solo se han calculado entalpías de formación para la dioxina más tóxica la 2,3,7,8-TCDD, mientras que para los otros tres isómeros, se disponen de muy pocos valores, y en el caso del furano más tóxico, el 2,3,4,7,8-PeCDF, no se dispone de ningún valor reportado.

Otro punto que es importante resaltar en la tabla 23, es que a medida que aumenta el número de cloros sustituidos en la molécula de la dioxina o el furano, la diferencia entre los valores calculados por los diferentes métodos (incluidos los de la presente investigación), se hace mayor, especialmente los calculados por el método abinicio DFT, en comparación con el resto de los métodos semiempíricos empleados.

Este comportamiento, fue reportado por Eun Lee et.al. (2003), en su investigación, al observar claramente las diferencias en los valores del ΔH_f obtenidos por diferentes métodos, para los congéneres de dioxinas cloradas que estaban más sustituidos, tal como se muestra en la figura N° 33.

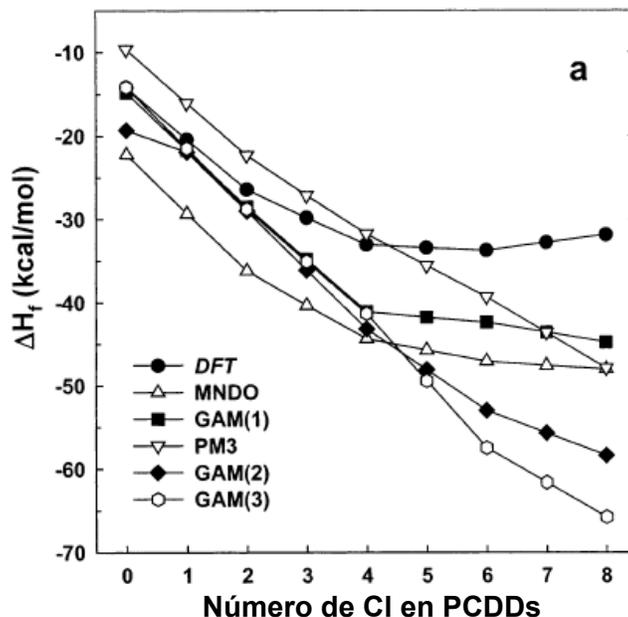


Figura 33. ΔH_f para los diferentes congéneres de dioxinas, calculadas por diferentes métodos computacionales (Eun Lee et.al., 2003).

Eun Lee et.al. (2003), observaron también, que con el método de adición de grupos (GAM), PM3 y MNDO los valores de las entalpías de formación decrecían conforme aumentaba el número de cloros en la molécula de PCDD. Mientras que el método DFT mostró la menor variación de la entalpía desde la dioxina tetraclorada hasta la octaclorada.

De forma general, el aumento del grado de cloración aumenta la estabilidad de los PCDD/PCDF, sin embargo, los efectos estéricos entre las moléculas de cloro y oxígeno contrarrestan esta estabilidad cuando se sustituyen más de 3 cloros en la estructura bencénica. La estimación de los efectos de repulsión entre los cloros, es un valor crítico para poder realizar predicciones cuantitativas de la formación de PCDD/PCDF.

En el caso del GAM, basados en principio fenomenológicos, se evalúan parámetros de manera empírica, contra moléculas cuyas propiedades se conocen, esperando obtener una correlación adecuada (a priori y generalmente lineales) que pudieran permitir el cálculo de las prioridades desconocidas. A pesar de ser considerado un método aproximativo, éste no toma en cuenta la repulsión intramolecular, lo cual en el caso de estudio sería lo mismo que asumir que la cloración de un anillo no tiene efecto o influencia sobre el otro anillo de la misma dioxina en el cálculo de las propiedades termodinámicas.

En este sentido, las diferencias entre el método DFT y el resto de los métodos, se debe a que los últimos subestiman tales efectos estéricos, a excepción del DFT, que considera en los cálculos, las fuertes interacciones entre el oxígeno y el cloro. Es por esta razón que

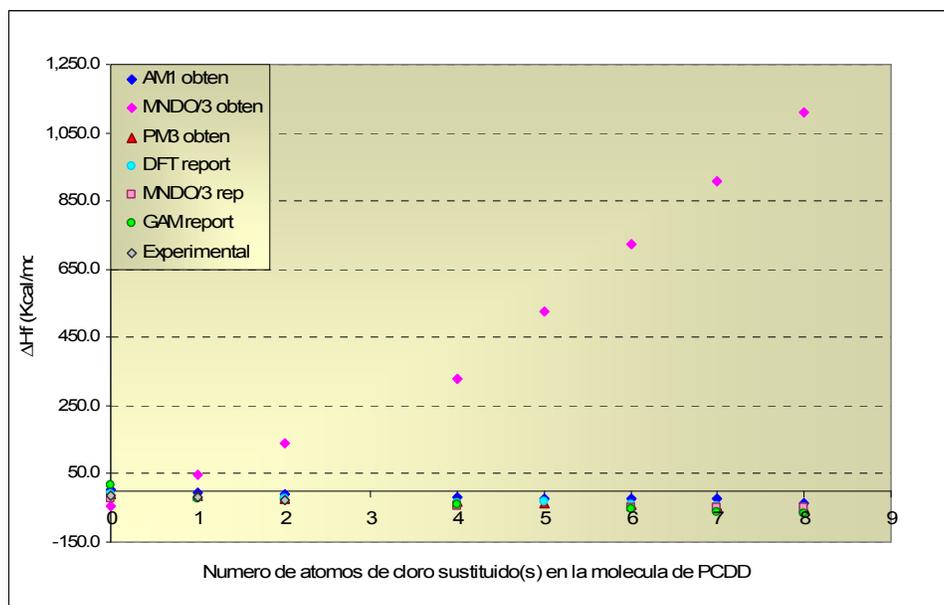
los valores reportados por DFT, al ser este un método abinitio robusto y exacto, fueron considerados como referencia comparable en esta investigación.

Los resultados de ΔH_f obtenidos en esta investigación por los métodos PM3, AM1 y MNDO/3, junto con los valores reportados por otros autores, son presentados en la Figura 34a y b para las PCDD y la figura 35a y b para los PCDF.

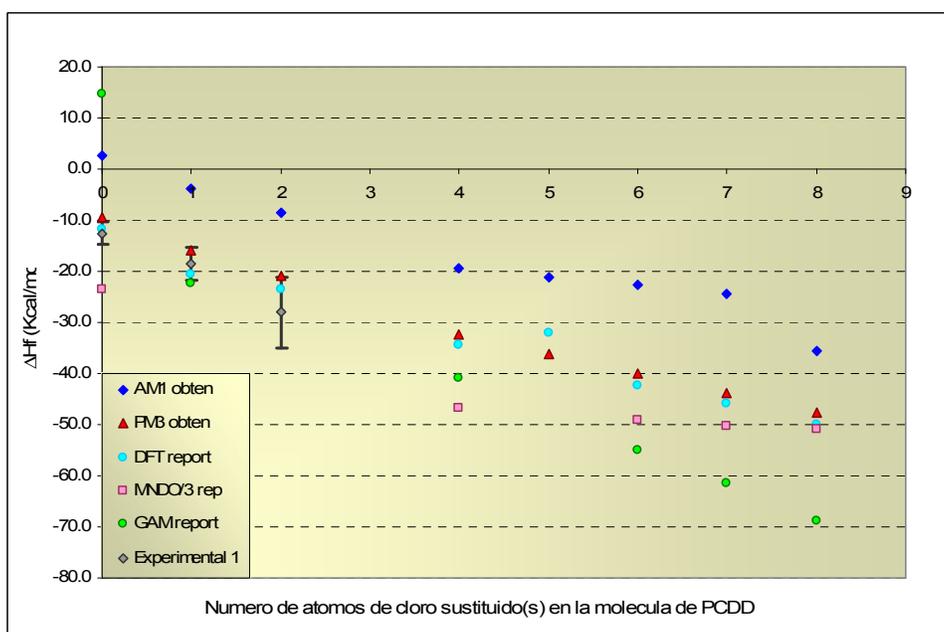
Como se puede observar en la Figura 34a y en la Figura 35a, los valores obtenidos del ΔH_f por el método MNDO/3 empleado, mostraron desviaciones considerables con respecto a los datos reportados en la bibliografía, al superar una sustitución de tres cloros en la molécula.

Considerando que cada método optimiza la molécula estudiada de acuerdo a sus funciones y parámetros, se pudo observar para el caso del MNDO/3, cambios importantes en la estructura optimizada, incluso hasta observar distorsiones de la configuración estructural de la molécula (mostradas en pantalla), cuando las sustituciones superaban los tres átomos de cloro.

Este resultado permitió concluir que el método MNDO/3 del programa MOPAC de ALQUEMY® versión 6.12 empleado, no se encontraba parametrizado para este tipo de sustancias polihalogenadas (organocloradas). En este sentido, los resultados obtenidos por el programa por el método MNDO/3, fueron descartados de la investigación.

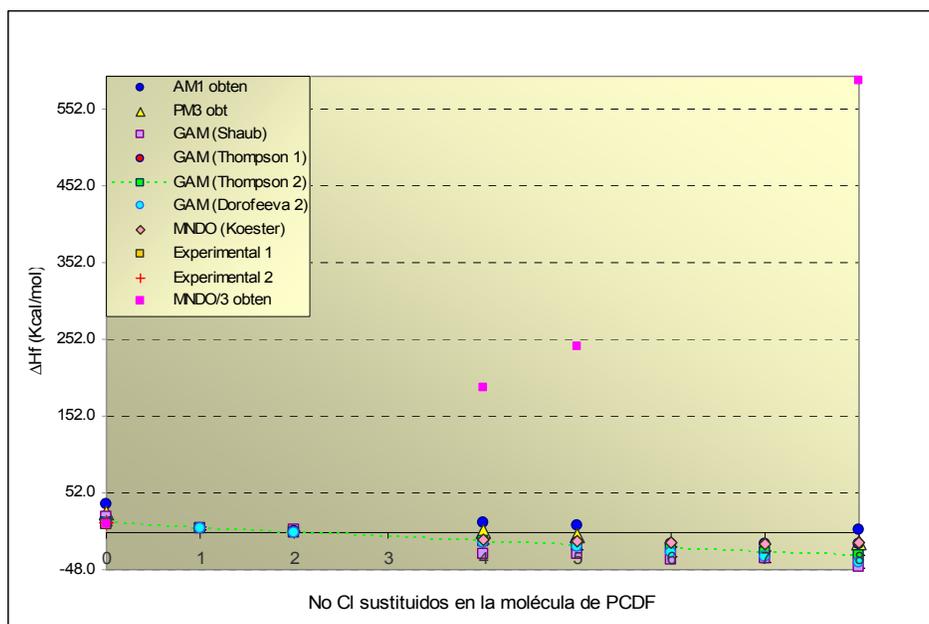


a. ΔH_f obtenidos por AM1, MNDO/3, PM3, y reportados por otros autores

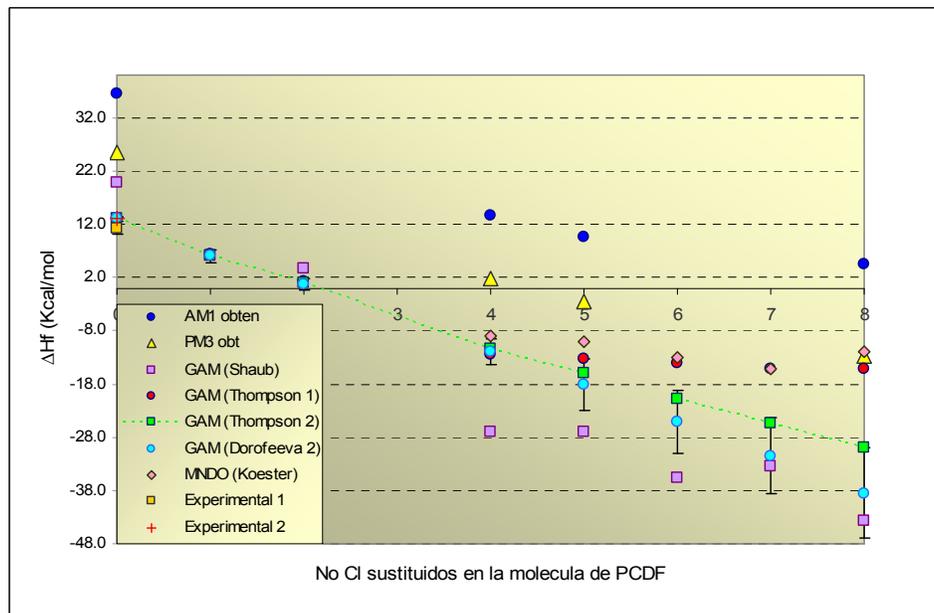


b. ΔH_f obtenidos por AM1, PM3, y reportados por otros autores.

Figura 34. Entalpías de formación ΔH_f obtenidas en esta investigación por AM1, MNDO/3, PM3, y el reportado por otros métodos y autores vs cloros sustituidos en la molécula de PCDD.



a. ΔH_f obtenidos por AM1, MNDO/3, PM3, y reportados por otros autores



b. ΔH_f obtenidos por AM1, PM3, y reportados por otros autores.

Figura 35. Entalpías de formación ΔH_f obtenidas en esta investigación por AM1, MNDO/3, PM3, y otros reportados por diferentes autores vs cloros sustituidos en la molécula de PCDF.

En cuanto a los valores de ΔH_f obtenidos por el método AM1, se encontraron desviaciones respecto a los valores de referencia utilizados (valores experimentales reportados para los isómeros identificados en la tabla 23), al igual que en el caso del MNDO/3, por lo cual, se encuentra limitado para el tratamiento de este tipo de moléculas organocloradas y los resultados también fueron descartados de la investigación.

Al observar la Figura 34b, se pudo evidenciar que los valores de ΔH_f de los PCDD obtenidos por el método PM3, presentaron menores desviaciones que los otros métodos, y además se encontraron dentro del rango de error reportado para los datos experimentales de los isómeros empleados como referencia. En este sentido los valores calculados por el método PM3 en esta investigación, fueron seleccionados para realizar el modelaje termodinámico.

Esta selección también responde, a los resultados obtenidos por Dorofeeva et.al (2003), quienes realizaron cálculos por el método DFT de la entalpía de formación de PCDD (tomando en consideración los efectos estéricos) y los compararon con valores calculados por PM3 y por el método de adición de grupos. Ellos encontraron que los resultados obtenidos por PM3 y DFT, tenían muy poca desviación entre sí, tal como se puede observar en la figura N° 36.

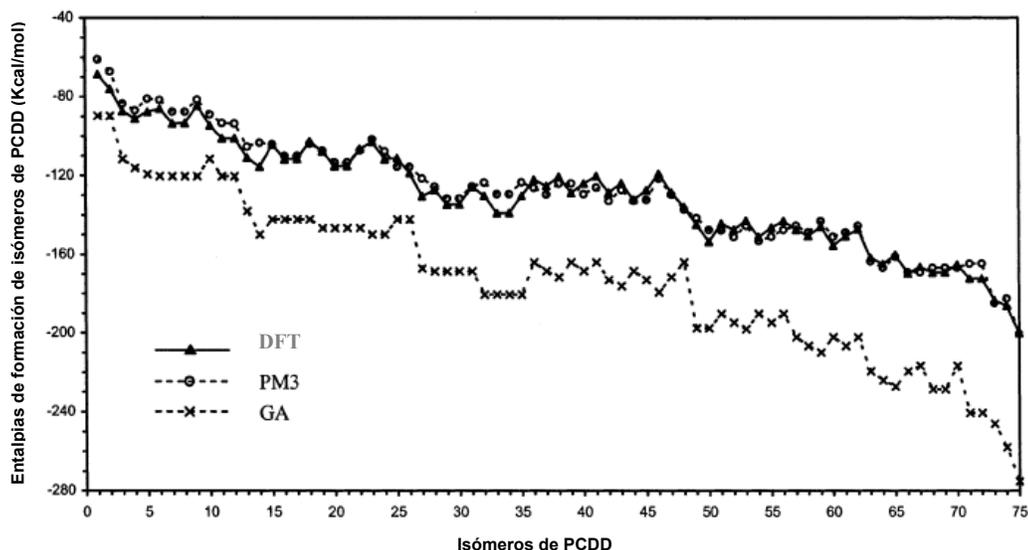


Figura 36. Comparación de las entalpías de formación para los isómeros de PCDD, calculados por DFT, PM3 y GAM (Dorofeeva et.al,2003).

En base a este gráfico, se compararon los valores de entalpías de formación obtenidos en esta investigación por PM3, con los valores reportados empleando el método de DFT. Como se puede observar en la tabla 23, las diferencias son pequeñas, en el orden de las 2 a 5 Kcal/mol, al menos para los isómeros tetraclorados y pentaclorados, lo cual es muy aceptable. A medida que incrementa la sustitución de cloros en la molécula, las

diferencias incrementaron en el orden de las 10 a 17 Kcal/mol, lo cual coincide con la tendencia presentada en la figura N° 34 y asociada a los efectos estéricos explicados anteriormente.

Sin embargo, para los isómeros que tienen hasta 5 átomos de cloro sustituidos, se puede considerar que el PM3 permite obtener una buena aproximación del valor de las propiedades termodinámicas requeridas para los PCDD, validando de esta forma los resultados obtenidos a partir de este método, para su posterior utilización en esta investigación.

Para los Furanos, se observó en la Figura. 35b una situación diferente y mas compleja que en el caso de los PCDD. Como se puede observar en la tabla 23, existen algunos valores de ΔH_f para pocos isómeros de la familia de los para-dibenzofuranos-policlorados, y además corresponden en su mayoría al método de GAM.

Otra limitante, es la inexistencia de otros valores experimentales para isómeros de PCDF, que permitan verificar la correspondencia con los valores reportados por el método GAM, que como se mencionó anteriormente deja de funcionar adecuadamente para sustituciones superiores a 3 Cl en la molécula, donde son desestimados los efectos estéricos intramoleculares.

Sin embargo al comparar los valores obtenidos por la presente investigación con los reportados por otros investigadores por el método GAM, se evidenció una desviación casi del doble en Kcal/mol, de acuerdo a la tendencia observada para los valores reportados, como se puede apreciar en la figura 35b .

Sin embargo, al considerar las limitaciones anteriormente descritas, así como la coherencia en la utilización de los datos obtenidos para las otras propiedades termodinámicas como el C_p y el S_f , se asumió y empleó en la presente investigación el valor obtenido por PM3 para la TCDD. Para el caso del 2,3,4,7,8-PeCDF, se procedió de igual manera, considerando que no existen valores reportados para sus propiedades termodinámicas por ningún método o autor.

En este mismo sentido, se recomienda a investigaciones futuras en la materia, profundizar en el cálculo de las propiedades termodinámicas de la familia de los PCDF, otros métodos como el DFT, por considerarlo exacto y del cual no se dispone hasta el momento información.

En relación a los valores de C_p y entropía reportados en las tablas 24 y 25, los valores presentaron ligeras variaciones entre los métodos empleados, considerando que el procedimiento estándar para su cálculo es más sencillo, e involucra la mecánica estadística, a diferencia de las entalpías de formación, que involucra las consideraciones energética y electrónica, empleando para ello la mecánica cuántica.

Así mismo no se disponía de información referencial reportada por otros autores, para estas propiedades termodinámicas, por lo cual fueron adoptados los valores calculados y obtenidos en esta investigación para el estudio termodinámico.

Por otra parte, en la tabla 26 y 27, se presentan los resultados obtenidos del programa QB_THERM V3.0™, para las entalpías, entropías y las energías libres de formación de cada uno de los reactantes y productos involucrados en las reacciones químicas propuestas, a la temperatura de 480 y 590 °C, respectivamente.

Tabla 26. Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) a una temperatura de 480 °C y 1 atm y energías libres de formación ($\Delta G_f(T)$) a de 480 °C y 2.5 atm. de los compuestos involucrados en las reacciones químicas propuestas.

Compuestos	$\Delta H_f(T)$ (Kcal/mol)	$S_f(T)$ (cal/mol)	$\Delta G_f(T)$ (Kcal/mol)
Pireno	51.2	-83.6	108.7
Antraceno	54.3	-74.0	104.6
Naftaleno	28.7	-70.1	77.4
Xileno	-15.1	-112.0	62.4
Tolueno	-4.6	-84.2	54.7
Percloroetileno	-0.9	-21.2	13.7
TCDD	-29.0	-96.8	38.4
TCDF	5.05	-80.35	60.7
PeCDD	-30.6	-96.55	36.55
PeCDF	2.65	-80.15	58.15
H ₂ O	-61.45	-16.65	-49.6
CO ₂	-93.3	1.9	-94.8
HCl	-23.5	-0.3	-23.3

Tabla 27. Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) a una temperatura de 590 °C y 1 atm y energías libres de formación ($\Delta G_f(T)$) a de 590 °C y 2.5 atm. de los compuestos involucrados en las reacciones químicas propuestas.

Compuestos	$\Delta H_f(T)$	$S_f(T)$	$\Delta G_f(T)$
Pireno	50.5	-84.6	117.2
Antraceno	56.5	-71.3	111.8
Naftaleno	27.2	-71.9	84.6
Xileno	-22.1	-120.7	74.1
Tolueno	-10.5	-91.5	63.7
Percloroetileno	-0.1	-20.2	15.7
TCDD	-27.0	-94.4	48.1
TCDF	6.85	-78.1	68.7
PeCDD	-28	-93.3	46.2
PeCDF	5.1	-77.1	66.1
H ₂ O	-62.8	-18.35	-47.75
CO ₂	-93.0	2.3	-95.0
HCl	-24.05	-1	-23.2

Cabe destacar, que para corroborar la validéz de los valores de $\Delta G_f(T)$ para el caso de las dioxinas, a las temperaturas de trabajo del CCR (480 y 580°C), se calculó el $\Delta G_f(T)$ estándar de estas especies (a 25°C y 1 atm) a través de reacciones elementales de formación, y empleando las propiedades termodinámicas estándares obtenidos por el método PM3.

Los valores obtenidos a condiciones estándar, se compararon con valores reportados por otros autores, y se presentan en la tabla 28.

Tabla 28. Valores de $\Delta G_f(T)$ a 25°C y 1 atm obtenidos por la investigación y reportados por Eun Lee y Choi (2003).

Compuestos	$\Delta G_f(T)$ (Kcal/mol) obtenida	$\Delta G_f(T)$ (Kcal/mol) reportada
TCDD	0.2	1.10
TCDF	-	-
PeCDD	-2.45	1.25
PeCDF	-	-

Como se puede observar en la tabla 28, los valores de $\Delta G_f(T)$ a 25°C y 1 atm de las dioxinas estudiadas son similares a los reportados en la bibliografía, lo que permitió considerarlos como aceptables y válidos para los estudios posteriores de la investigación.

11.6.2. Resultados obtenidos en los cambios de energías libres de Reacción (ΔGr) de las reacciones químicas propuestas

Se modelaron un total de 80 reacciones, correspondientes a los isómeros de PCDD/PCDF estudiados, por cada molécula modelo de coque y tipo de reacción propuesta, a dos temperaturas (480 y 590°C). Los resultados obtenidos para los cambios de energía libre de las reacciones químicas propuestas, se presentan en la tabla N° 29 y 30.

Al realizar una primera lectura de estas tablas 29 y 30, se pudo observar que todas las energías libres de las reacciones propuestas, presentaron valores negativos, por lo cual son reacciones espontáneas, es decir, **promueven termodinámicamente la formación de los productos planteados**, entre ellos los correspondientes PCDD/PCDF estudiados.

Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos para cada una de las moléculas modelo de coque utilizadas, se pudo observar que los valores de ΔGr fueron en la mayoría de los casos más negativos para las reacciones tipo 1 (R1), que las de tipo 2 (R2). En las figuras 37 y 38, se reresentan los valores de ΔGr para las reacciones tipo 1 y tipo 2 vs los diferentes modelo de coque, expresados como número de carbonos presentes en la molécula.

Tabla 29. Cambios de energías libres de reacción (ΔGr) en Kcal, para las reacciones propuestas (por molécula de coque), a 480 °C y presión de 2,5 atm.

TCDD				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-1602.7	-801.35	-13235.4	-315.128
Antraceno	-1215.3	-607.65	-1897.0	-316.166
Naftaleno	-2741.2	-249.2	-5244.9	-249.757
Xileno	-6359.2	-289.054	-8166.2	-291.65
Tolueno	-2578.7	-234.427	-1408.9	-234.816
TCDF				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-779.1	-779.1	-13964.7	-155.2
Antraceno	-585.4	-585.4	-4415.4	-147.2
Naftaleno	-2518.4	-228.9	-4799.3	-228.5
Xileno	-6002.7	-272.9	-7586.9	-270.9
Tolueno	-4845.5	-220.25	-6127.8	-218.85
PeCDD				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-10776.3	-1077.63	-3611.6	-361.16
Antraceno	-8839.3	-883.93	-3564.4	-356.44
Naftaleno	-2140.3	-428.06	-557.0	-278.5
Xileno	-2730.8	-273.08	-641.5	-320.75
Tolueno	-1521.5	-253.58	-6784.9	-260.95
PeCDF				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-10603.5	-1060.35	-7145.4	-170.13
Antraceno	-8666.6	-866.6	-3262.1	-326.21
Naftaleno	-2053.9	-410.78	-513.9	-256.95
Xileno	-2558.0	-255.8	-598.3	-299.15
Tolueno	-1435.2	-239.2	-3154.9	-242.68

Tabla 30. Cambios de energías libres de reacción (ΔGr) en Kcal, para las reacciones propuestas (por molécula de coque), a 590 °C y presión de 2,5 atm.

TCDD				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-1596,1	-798,05	-13053,5	-310,798
Antraceno	-1205,3	-602,65	-1866,2	-311,033
Naftaleno	-2702,6	-245,69	5195,1	247,386
Xileno	-6357,8	-288,99	-8311,7	-296,846
Tolueno	-2571,8	-233,8	-1409,9	-234,983
TCDF				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-777,5	-777,5	-13774,2	-153,047
Antraceno	-582,1	-582,1	-4316,8	-143,893
Naftaleno	-2496,9	-226,991	-4783,5	-227,786
Xileno	-6028,5	-274,023	-7776,6	-277,736
Tolueno	-4855,5	-220,705	-6256,9	-223,461
PeCDD				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-10754,6	-1075,46	-3561,3	-356,13
Antraceno	-8800,4	-880,04	-3507	-350,7
Naftaleno	-2125,4	-425,08	-551,4	-275,7
Xileno	-2723,9	-272,39	-652,2	-326,1
Tolueno	-1515,8	-252,63	-6874,1	-264,39
PeCDF				
Moléculas modelo	Tipo de Reacción R1	Normalizada R1 (por coque)	Tipo de Reacción R2	Normalizada R2 (por coque)
Pireno	-10595,3	-1059,53	-7025,2	-167,267
Antraceno	-8641,1	-864,11	-3228,3	-322,83
Naftaleno	-2045,8	-409,16	-511,6	-255,8
Xileno	-2564,7	-256,47	-612,4	-306,2
Tolueno	-1436,2	-239,367	-3218,1	-247,546

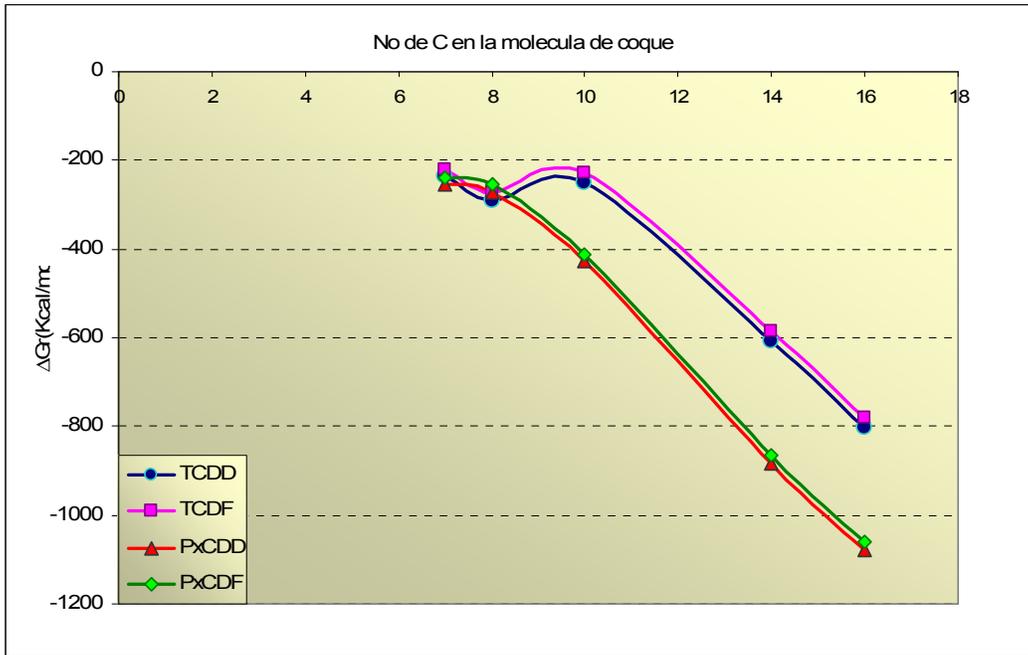


Figura 37. Cambios de energías libres de reacción (ΔGr) en Kcal/mol vs Número de carbono por molécula modelo de coque, para las reacciones tipo 1, a 480 °C y presión de 2,5 atm.

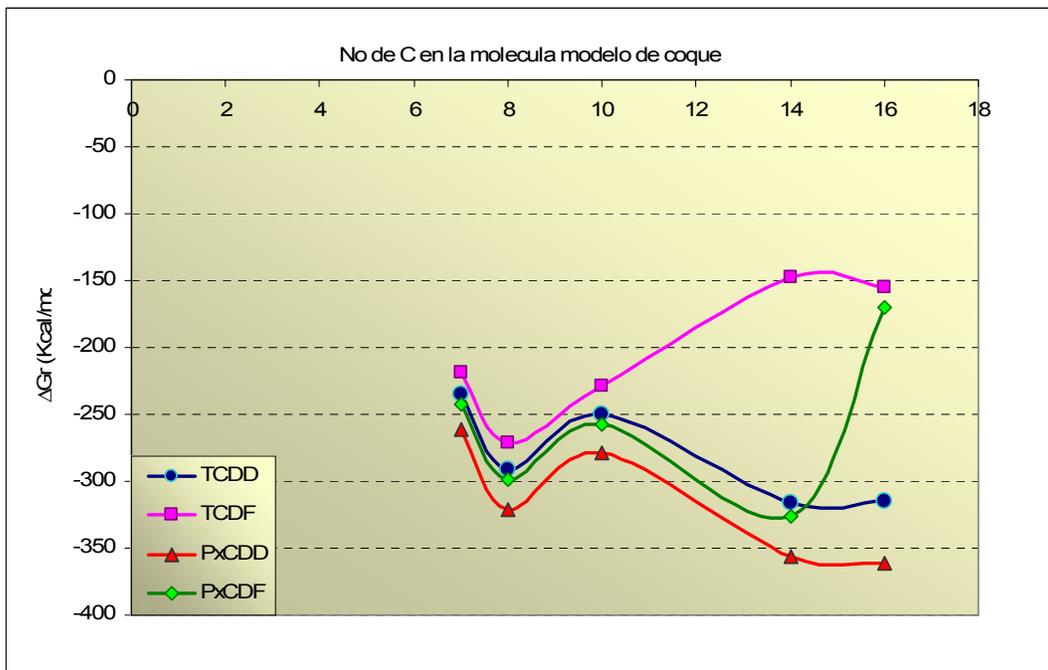


Figura 38. Cambios de energías libres de reacción (ΔGr) en Kcal/mol vs Número de carbonos por molécula modelo de coque, para las reacciones tipo 2, a 480 °C y presión de 2,5 atm.

Esta diferencia de ΔGr , permitió evidenciar lógicamente, que la reacción tipo 1 es más espontánea que la reacción que involucra la formación de HCl como producto (además de las dioxinas y furanos), considerando que el CO_2 y el H_2O son los principales productos de la combustión y son especies muy estables, en comparación con el HCl, el cual pudiera también inducir o revertir la dirección de la reacción propuesta, por su interacción o competencia con otras especies presentes.

En la figura 37, también se pudo evidenciar, que para la reacción tipo 1, a mayor contenido de carbonos en la estructura aromática, más espontánea fue la reacción de combustión con formación de los PCDD/PCDF estudiados (obteniendo ΔGr entre los -234 Kcal/mol para el tolueno hasta los -801 y -1075 Kcal/mol para el pireno).

Es importante acotar, que para compuestos como el pireno, la energía interna en estado gaseoso es mayor que en estado sólido (estado en el cual se encuentra originalmente el coque), lo cual genera una mayor reactividad de esa especie en el estado gaseoso.

Sin embargo, al considerar una de las premisas de la investigación (presentada en el Anexo 1), la cual supone que el cambio de energía libre de reacción es equivalente tanto para las fases condensadas como para las fases gaseosas, los valores que sean obtenidos en el estudio, pueden conservar las tendencias del sistema y representar la situación real, en el cual el coque se encuentra inicialmente en estado sólido.

En este sentido, los resultados de la excesiva reactividad de los compuestos como el pireno y antraceno, no se ven influenciados por las fases (gaseosa o sólida) de los compuestos a las condiciones estudiadas (480 y 590°C).

Al abstraer el aspecto de las fases en la evaluación, entonces el incremento de la espontaneidad de las reacciones para aromáticos policondensados más complejos, se justifica nuevamente en la cantidad de carbono y por ende en la mayor producción de los principales y productos más estables de la combustión, como son el CO_2 y el H_2O .

Sin embargo la tendencia de espontaneidad o ΔGr , varió para la reacción tipo 2, conforme al aumento de carbono en la molécula representativa de coque y en la formación del HCl como producto, como se puede apreciar en la figura 38.

En primer lugar, el xileno presentó en todos los isómeros estudiados, valores de energías libres de reacción más negativos que el naftaleno (alrededor de 40 Kcal/mol de diferencia), es decir, promueve reacciones más espontáneas y por ende más favorables termodinámicamente, en comparación con el naftaleno (considerando que posee mayor número de carbonos).

Este comportamiento del xileno, también fue observado en la formación de los isómeros tetraclorados (TCDD y TCDF) en la reacción tipo 1, con diferencias de energías libres de reacción en el orden de las 40 Kcal/mol con respecto al naftaleno. No obstante para el caso de los isómeros pentaclorados (PeCDD y PeCDF), el naftaleno promovió más favorable termodinámicamente las reacciones de tipo 1, que el Xileno.

Para la formación del HCl en la reacción tipo 2, cobra importancia la fuente de H en los reactantes, los cuales fundamentalmente provienen del coque, de acuerdo a las reacciones propuestas. En este sentido, el xileno posee igual número de átomos de hidrógeno que el antraceno y pireno, y estos a su vez mayor cantidad de H en comparación con el naftaleno y el tolueno.

Esto pudiera explicar la variación del ΔG_r entre el xileno y naftaleno. Sin embargo para el antraceno y pireno en la reacción tipo 2, se observó una desviación de la tendencia observada para los ΔG_r , alcanzando valores más positivos que en las reacciones de tipo 1, como se puede apreciar en la Fig 38.

De manera particular se observó variaciones importantes para los furanos, en el caso del antraceno para el tetraclorado y pentaclorado y para el pireno solamente para el pentaclorado. Este comportamiento no pudo ser atribuido a algún factor específico ni de manera trivial, considerando que en el sistema interactúan múltiples factores que convergen finalmente en el resultado de un determinado ΔG_r .

De acuerdo a la hipótesis planteada por Ritter y Bozzelli (ob.cit.), la formación de dioxinas y furanos clorados en fase gas, involucra la eliminación unimolecular de cloruro de hidrogeno (HCl) o pérdidas de cloro (Cl), las cuales ocurren seguidas por la adición de radicales hidroxilo. El análisis termoquímico de la cinética de reacción, combinado con propiedades termodinámicas, permitió concluir a Ritter y Bozzelli que las constantes de equilibrio obtenidas para estas reacciones, fuertemente favorecen la formación de PCDD/PCDF como productos.

Vogg, et. al., (1997) también evaluaron la reacción de Deacon y su influencia en la formación de los PCDD/PCDF. Esto pudiera explicar la competencia del HCl con las otras especies presentes en el equilibrio, pudiendo promover el desplazamiento en dirección contraria a la reacción propuesta.

Tomando en cuenta estas referencias, se pudo inferir la posible influencia del HCl en el sistema estudiado y en la variación de los resultados de ΔG_r obtenidos.

Por otra parte, al evaluar la energía libre de las reacciones tipo 1 y 2 con respecto a la formación de las especies de dioxinas y furanos estudiadas, se pudo observar que el isómero con mayor factibilidad de generación, es el PeCDD lo cual coincide con el menor valor ΔG_f reportado para los cuatro isómeros. El orden en cuanto a valores de energías libres de formación (obtenidos en esta investigación a las temperaturas del proceso de CCR) es el siguiente: TCDF >PeCDF >TCDD > PeCDD.

Los valores reportados en la tabla 26, muestran claramente que las energías libres de formación (ΔG_f) son mayores (mas positivas) para los furanos que para las dioxinas, con una diferencia de 22 Kcal/mol entre especies homólogas. De acuerdo a su sustitución (congéneres) las tetracloradas presentaron mayor ΔG_f que las pentacloradas, lo cual permitió inferir que las reacciones involucradas en su formación se ven favorecidas termodinámicamente.

Es decir, que las especies de dioxinas y furanos con menor ΔG_f , son moléculas más estables y pueden forzar la reacción a la generación de los productos, obteniendo una energía libre de las reacciones propuestas con valores más negativos de ΔG_r , por ende más espontáneas, como es el caso del PeCDD. En este sentido, al evaluar los valores de energía libre de las reacciones tipo 2, en relación a la mayor espontaneidad y formación de las dioxinas y furanos, se pudo observar que los valores de las energías libres de formación de cada compuesto, disminuye conforme al orden inverso a la espontaneidad de las reacciones que dan origen a las especies, es decir que las reacciones siguen un orden de espontaneidad tal como se indica: PeCDD > TCDD > PeCDF > TCDF.

En cuanto a los resultados obtenidos a diferentes temperaturas, para las mismas reacciones y compuestos modelados, se pudo observar que los valores de energía libre de reacción presentaron variaciones a valores más positivos, es decir a reacciones menos espontáneas en la conducción de los productos. Sin embargo, permitió verificar que al variar la temperatura en aproximadamente 100 °C (de 480 a 590 °C), la influencia de este parámetro es muy pequeña.

11.6.3. Distribución de productos en el equilibrio para las reacciones químicas planteadas para la sección de Regeneración del catalizador del proceso de reformación catalítica de naftas.

Suponiendo que el proceso está bajo dominio termodinámico, el estudio de multiequilibrio a través del método del Reactor de Gibbs, permitió obtener la distribución óptima de las especies presentes bajo condiciones de equilibrio, incluyendo todas las posibles conexiones que se pudieran plantear del reactante de partida al producto final (dioxinas y furanos), buscando la mínima energía libre total. Con ello se evitó la conjetura de reacciones químicas explícitas o subreacciones que conduzcan por otros caminos y con menor probabilidad la formación de estos contaminantes, puesto que en el estudio de multiequilibrio se consideró la interacción más estable y factible entre las especies presentes.

La reacción que fue empleada para los tres estudios de multiequilibrio planteados en el método, fue la tipo 2, la cual supone la inclusión de todas las especies presentes en la sección de regeneración del catalizador.

Los casos modelados para cada estudio, se presentan en los Anexos 2, 4 y 5, donde también se detallan los valores asignados a las especies consideradas (moléculas de coque y PCDD/PCDF, oxígeno y percloroetileno), en función de las condiciones evaluadas por cada caso (condiciones estequiométricas, condiciones de diseño como de operación de la planta del CCR en el CRP-Cardón).

En la tabla 31, se presentan los resultados obtenidos para la distribución de especies en el equilibrio, al modelar el sistema en relaciones estequiométricas, para dos temperaturas.

Tabla 31. Distribución en el equilibrio (fracción molar) de las especies involucradas en la reacción tipo 2, a 480 y 590 °C y 2.5 atm.

DxF	T (°C)	Modelo Coque	C ₂ Cl ₄	O ₂	PCDD/PCDF	H ₂ O	CO ₂	HCl	GT		
TCDD	480	PIRENO	1.06x10 ⁻¹	1.89x10 ⁻¹	4.59x10 ⁻³⁴	2.71x10 ⁻¹⁰	4.57x10 ⁻¹⁴	4.67x10 ⁻¹	2.23x10 ⁻¹	-23.71023	
	590		1.07x10 ⁻¹	1.91x10 ⁻¹	4.48x10 ⁻³⁰	6.09x10 ⁻¹⁰	4.13x10 ⁻¹³	4.72x10 ⁻¹	2.25x10 ⁻¹	-20.21153	
TCDF	480		6.32x10 ⁻²	7.41x10 ⁻²	3.29x10 ⁻³⁴	2.03x10 ⁻¹	1.56x10 ⁻¹³	2.09x10 ⁻¹	4.47x10 ⁻¹	-6.767156	
	590		7.67x10 ⁻²	1.08x10 ⁻¹	3.05x10 ⁻³⁰	1.79x10 ⁻¹	1.05x10 ⁻¹²	2.22x10 ⁻¹	4.12x10 ⁻¹	-4.506237	
PeCDD	480		9.18x10 ⁻²	2.18x10 ⁻¹	4.55x10 ⁻³⁴	5.35x10 ⁻⁶	3.97x10 ⁻¹⁴	4.68x10 ⁻¹	2.23x10 ⁻¹	-24.51563	
	590		9.09x10 ⁻²	2.16x10 ⁻¹	4.32x10 ⁻³⁰	4.29x10 ⁻⁶	3.72x10 ⁻¹³	4.63x10 ⁻¹	2.21x10 ⁻¹	-20.51932	
PeCDF	480		3.50x10 ⁻²	5.70x10 ⁻⁴	5.45x10 ⁻³⁴	2.19x10 ⁻¹	1.80x10 ⁻¹²	1.68x10 ⁻¹	5.70x10 ⁻¹	-8.517663	
	590		3.54x10 ⁻²	1.73x10 ⁻³	4.61x10 ⁻³⁰	2.19x10 ⁻¹	9.84x10 ⁻¹²	1.69x10 ⁻¹	5.71x10 ⁻¹	-6.240595	
TCDD	480		ANTRACENO	1.09x10 ⁻¹	1.61x10 ⁻¹	1.55x10 ⁻³⁴	6.54x10 ⁻⁵	1.05x10 ⁻¹³	4.68x10 ⁻¹	2.47x10 ⁻¹	-24.49431
	590			1.09x10 ⁻¹	1.62x10 ⁻¹	1.73x10 ⁻³⁰	2.90x10 ⁻⁵	8.64x10 ⁻¹³	4.69x10 ⁻¹	2.47x10 ⁻¹	-20.78979
TCDF	480	5.03x10 ⁻²		2.53x10 ⁻⁵	2.95x10 ⁻³⁴	2.04x10 ⁻¹	1.19x10 ⁻¹¹	1.74x10 ⁻¹	5.65x10 ⁻¹	-8.074249	
	590	5.05x10 ⁻²		1.39x10 ⁻⁴	2.63x10 ⁻³⁰	2.05x10 ⁻¹	4.69x10 ⁻¹¹	1.75x10 ⁻¹	5.66x10 ⁻¹	-5.873652	
PeCDD	480	7.12x10 ⁻²		1.07x10 ⁻¹	1.82x10 ⁻³⁴	4.63x10 ⁻²	2.18x10 ⁻¹³	4.23x10 ⁻¹	3.52x10 ⁻¹	-25.25809	
	590	8.25x10 ⁻²		1.46x10 ⁻¹	1.87x10 ⁻³⁰	2.47x10 ⁻²	1.24x10 ⁻¹²	4.44x10 ⁻¹	3.03x10 ⁻¹	-21.39013	
PeCDF	480	4.25x10 ⁻²		7.91x10 ⁻⁷	8.68x10 ⁻³⁴	1.12x10 ⁻¹	5.95x10 ⁻¹¹	3.46x10 ⁻¹	4.95x10 ⁻¹	-22.38658	
	590	4.26x10 ⁻²		5.04x10 ⁻⁶	7.57x10 ⁻³⁰	1.12x10 ⁻¹	2.20x10 ⁻¹⁰	3.46x10 ⁻¹	4.95x10 ⁻¹	-18.85903	
TCDD	480	NAFTALENO		1.00x10 ⁻¹	6.42x10 ⁻²	8.59x10 ⁻³⁵	4.53x10 ⁻²	4.30x10 ⁻¹³	4.12x10 ⁻¹	3.65x10 ⁻¹	-24.95402
	590			1.11x10 ⁻¹	8.35x10 ⁻²	9.24x10 ⁻³¹	3.37x10 ⁻²	2.85x10 ⁻¹²	4.28x10 ⁻¹	3.41x10 ⁻¹	-21.21364
TCDF	480		7.25x10 ⁻²	7.18x10 ⁻⁸	6.19x10 ⁻³⁴	9.49x10 ⁻²	2.18x10 ⁻¹⁰	3.53x10 ⁻¹	4.73x10 ⁻¹	-22.24121	
	590		7.26x10 ⁻²	3.83x10 ⁻⁷	5.51x10 ⁻³⁰	9.51x10 ⁻²	8.73x10 ⁻¹⁰	3.54x10 ⁻¹	4.74x10 ⁻¹	-18.69748	
PeCDD	480		6.02x10 ⁻²	4.45x10 ⁻³	1.42x10 ⁻³⁴	8.14x10 ⁻²	2.25x10 ⁻¹²	3.71x10 ⁻¹	4.79x10 ⁻¹	-25.86741	
	590		6.23x10 ⁻²	9.84x10 ⁻³	1.38x10 ⁻³⁰	7.88x10 ⁻²	1.14x10 ⁻¹¹	3.74x10 ⁻¹	4.73x10 ⁻¹	-21.91086	
PeCDF	480		6.18x10 ⁻²	2.15x10 ⁻⁸	7.52x10 ⁻³⁴	9.00x10 ⁻²	3.90x10 ⁻¹⁰	3.49x10 ⁻¹	4.95x10 ⁻¹	-23.18138	
	590		6.19x10 ⁻²	1.33x10 ⁻⁷	6.55x10 ⁻³⁰	9.00x10 ⁻²	1.46x10 ⁻⁹	3.49x10 ⁻¹	4.95x10 ⁻¹	-19.57221	
TCDD	480		TOLUENO	1.02x10 ⁻¹	1.35x10 ⁻⁷	9.34x10 ⁻³⁵	3.31x10 ⁻²	4.26x10 ⁻¹⁰	4.04x10 ⁻¹	4.51x10 ⁻¹	-28.1649
	590			1.02x10 ⁻¹	3.71x10 ⁻⁷	9.69x10 ⁻³¹	3.33x10 ⁻²	2.21x10 ⁻⁹	4.06x10 ⁻¹	4.53x10 ⁻¹	-23.95836
TCDF	480	3.26x10 ⁻²		9.57x10 ⁻¹²	3.94x10 ⁻³⁴	1.05x10 ⁻¹	2.61x10 ⁻⁸	2.08x10 ⁻¹	6.47x10 ⁻¹	-17.88302	
	590	3.28x10 ⁻²		6.05x10 ⁻¹¹	3.52x10 ⁻³⁰	1.05x10 ⁻¹	9.69x10 ⁻⁸	2.09x10 ⁻¹	6.51x10 ⁻¹	-15.01948	
PeCDD	480	2.53x10 ⁻²		8.14x10 ⁻⁷	5.10x10 ⁻³⁵	1.01x10 ⁻¹	2.52x10 ⁻¹⁰	2.06x10 ⁻¹	6.55x10 ⁻¹	-19.92029	
	590	2.52x10 ⁻²		2.67x10 ⁻⁶	5.09x10 ⁻³¹	1.01x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻⁹	2.06x10 ⁻¹	6.54x10 ⁻¹	-16.63913	
PeCDF	480	2.62x10 ⁻²		2.66x10 ⁻¹¹	3.28x10 ⁻³⁴	1.05x10 ⁻¹	1.76x10 ⁻⁸	2.00x10 ⁻¹	6.68x10 ⁻¹	-18.1051	
	590	9.31x10 ⁻²³		2.61x10 ⁻²	5.92x10 ⁻³⁰	1.13x10 ⁻¹	3.27x10 ⁻¹²	1.70x10 ⁻¹	6.89x10 ⁻¹	-14.19024	
TCDD	480	XILENO		2.35x10 ⁻²	7.44x10 ⁻⁸	4.46x10 ⁻³⁵	9.50x10 ⁻²	8.46x10 ⁻¹⁰	1.99x10 ⁻¹	6.50x10 ⁻¹	-19.353
	590			2.40x10 ⁻²	2.26x10 ⁻⁷	4.73x10 ⁻³¹	9.69x10 ⁻²	4.35x10 ⁻⁹	2.03x10 ⁻¹	6.63x10 ⁻¹	-16.50017
TCDF	480		2.45x10 ⁻²	1.21x10 ⁻¹²	3.75x10 ⁻³⁴	1.00x10 ⁻¹	7.67x10 ⁻⁸	1.95x10 ⁻¹	6.75x10 ⁻¹	-17.8514	
	590		2.46x10 ⁻²	7.74x10 ⁻¹²	3.34x10 ⁻³⁰	1.00x10 ⁻¹	2.80x10 ⁻⁷	1.95x10 ⁻¹	6.75x10 ⁻¹	-14.9335	
PeCDD	480		1.93x10 ⁻²	9.46x10 ⁻⁸	4.33x10 ⁻³⁵	9.65x10 ⁻²	7.99x10 ⁻¹⁰	1.93x10 ⁻¹	6.75x10 ⁻¹	-19.64923	
	590		1.94x10 ⁻²	3.28x10 ⁻⁷	4.35x10 ⁻³¹	9.68x10 ⁻²	3.76x10 ⁻⁹	1.94x10 ⁻¹	6.78x10 ⁻¹	-16.51258	
PeCDF	480		1.99x10 ⁻²	4.72x10 ⁻¹²	2.86x10 ⁻³⁴	9.96x10 ⁻²	4.45x10 ⁻⁸	1.88x10 ⁻¹	6.88x10 ⁻¹	-17.96197	
	590		1.99x10 ⁻²	3.27x10 ⁻¹¹	2.51x10 ⁻³⁰	9.97x10 ⁻²	1.57x10 ⁻⁷	1.88x10 ⁻¹	6.89x10 ⁻¹	-15.06522	

Tabla 32. Distribución en el equilibrio (moles) de las especies involucradas en la reacción tipo 2, a 480 y 590 °C y 2.5 atm.

DxF	T (°C)	MODELO	C ₂ Cl ₄	O ₂	PCDD/PCDF	H ₂ O	CO ₂	HCl		
TCDD	480	PIRENO	3.47x10 ⁻¹	6.18x10 ⁻¹	1.51x10 ⁻³³	8.86x10 ⁻¹⁰	1.50x10 ⁻¹³	1.53	7.29x10 ⁻¹	
	590		3.47x10 ⁻¹	6.18x10 ⁻¹	1.45x10 ⁻²⁹	1.97x10 ⁻⁹	1.34x10 ⁻¹²	1.53	7.29x10 ⁻¹	
TCDF	480		3.01x10 ⁻¹	3.53x10 ⁻¹	1.57x10 ⁻³³	9.65x10 ⁻¹	7.42x10 ⁻¹³	9.98x10 ⁻¹	2.13	
	590		3.65x10 ⁻¹	5.12x10 ⁻¹	1.45x10 ⁻²⁹	8.49x10 ⁻¹	4.97x10 ⁻¹²	1.06	1.96	
PeCDD	480		4.02x10 ⁻¹	9.56x10 ⁻¹	2.00x10 ⁻³³	2.34x10 ⁻⁵	1.74x10 ⁻¹³	2.05	9.76x10 ⁻¹	
	590		4.02x10 ⁻¹	9.56x10 ⁻¹	1.91x10 ⁻²⁹	1.90x10 ⁻⁵	1.65x10 ⁻¹²	2.05	9.77x10 ⁻¹	
PeCDF	480		9.32x10 ⁻²	1.52x10 ⁻³	1.45x10 ⁻³³	5.83x10 ⁻¹	4.80x10 ⁻¹²	4.48x10 ⁻¹	1.52	
	590		9.41x10 ⁻²	4.59x10 ⁻³	1.22x10 ⁻²⁹	5.81x10 ⁻¹	2.61x10 ⁻¹¹	4.49x10 ⁻¹	1.52	
TCDD	480		ANTRACENO	4.89x10 ⁻¹	7.23x10 ⁻¹	6.95x10 ⁻³⁴	2.93x10 ⁻⁴	4.70x10 ⁻¹³	2.1	1.11
	590			4.89x10 ⁻¹	7.23x10 ⁻¹	7.73x10 ⁻³⁰	1.30x10 ⁻⁴	3.87x10 ⁻¹²	2.1	1.11
TCDF	480			4.00x10 ⁻¹	2.01x10 ⁻⁴	2.34x10 ⁻³³	1.63	9.44x10 ⁻¹¹	1.39	4.5
	590			4.00x10 ⁻¹	1.10x10 ⁻³	2.08x10 ⁻²⁹	1.63	3.72x10 ⁻¹⁰	1.39	4.49
PeCDD	480	2.96x10 ⁻¹		4.44x10 ⁻¹	7.57x10 ⁻³⁴	1.93x10 ⁻¹	9.06x10 ⁻¹³	1.76	1.46	
	590	3.43x10 ⁻¹		6.07x10 ⁻¹	7.78x10 ⁻³⁰	1.03x10 ⁻¹	5.16x10 ⁻¹²	1.85	1.26	
PeCDF	480	1.69x10 ⁻¹		3.15x10 ⁻⁶	3.45x10 ⁻³³	4.46x10 ⁻¹	2.37x10 ⁻¹⁰	1.38	1.97	
	590	1.69x10 ⁻¹		2.00x10 ⁻⁵	3.01x10 ⁻²⁹	4.46x10 ⁻¹	8.73x10 ⁻¹⁰	1.38	1.97	
TCDD	480	NAFTALENO		5.00x10 ⁻¹	3.20x10 ⁻¹	4.28x10 ⁻³⁴	2.26x10 ⁻¹	2.14x10 ⁻¹²	2.05	1.82
	590			5.46x10 ⁻¹	4.13x10 ⁻¹	4.57x10 ⁻³⁰	1.66x10 ⁻¹	1.41x10 ⁻¹¹	2.11	1.68
TCDF	480			3.40x10 ⁻¹	3.37x10 ⁻⁷	2.90x10 ⁻³³	4.45x10 ⁻¹	1.02x10 ⁻⁹	1.66	2.22
	590			3.40x10 ⁻¹	1.79x10 ⁻⁶	2.58x10 ⁻²⁹	4.45x10 ⁻¹	4.09x10 ⁻⁹	1.66	2.22
PeCDD	480		4.00x10 ⁻¹	2.95x10 ⁻²	9.45x10 ⁻³⁴	5.40x10 ⁻¹	1.49x10 ⁻¹¹	2.46	3.18	
	590		4.13x10 ⁻¹	6.52x10 ⁻²	9.13x10 ⁻³⁰	5.22x10 ⁻¹	7.58x10 ⁻¹¹	2.48	3.13	
PeCDF	480		3.93x10 ⁻¹	1.37x10 ⁻⁷	4.78x10 ⁻³³	5.71x10 ⁻¹	2.48x10 ⁻⁹	2.21	3.14	
	590		3.93x10 ⁻¹	8.46x10 ⁻⁷	4.16x10 ⁻²⁹	5.71x10 ⁻¹	9.27x10 ⁻⁹	2.21	3.14	
TCDD	480		TOLUENO	3.50x10 ⁻¹	4.61x10 ⁻⁷	3.20x10 ⁻³⁴	1.14x10 ⁻¹	1.46x10 ⁻⁹	1.39	1.55
	590			3.50x10 ⁻¹	1.27x10 ⁻⁶	3.31x10 ⁻³⁰	1.14x10 ⁻¹	7.55x10 ⁻⁹	1.39	1.55
TCDF	480			2.75x10 ⁻¹	8.08x10 ⁻¹¹	3.32x10 ⁻³³	8.85x10 ⁻¹	2.20x10 ⁻⁷	1.76	5.46
	590			2.75x10 ⁻¹	5.07x10 ⁻¹⁰	2.96x10 ⁻²⁹	8.85x10 ⁻¹	8.13x10 ⁻⁷	1.76	5.46
PeCDD	480	2.26x10 ⁻¹		7.29x10 ⁻⁶	4.57x10 ⁻³⁴	9.06x10 ⁻¹	2.26x10 ⁻⁹	1.84	5.87	
	590	2.26x10 ⁻¹		2.40x10 ⁻⁵	4.56x10 ⁻³⁰	9.06x10 ⁻¹	1.08x10 ⁻⁸	1.84	5.87	
PeCDF	480	2.28x10 ⁻²		2.32x10 ⁻¹¹	2.86x10 ⁻³⁴	9.13x10 ⁻²	1.53x10 ⁻⁸	1.74x10 ⁻¹	5.83x10 ⁻¹	
	590	3.04x10 ⁻²²		8.53x10 ⁻²	1.93x10 ⁻²⁹	3.69x10 ⁻¹	1.07x10 ⁻¹¹	5.55x10 ⁻¹	2.25	
TCDD	480	XILENO		1.04x10 ⁻⁷	3.29x10 ⁻⁷	1.98x10 ⁻³⁴	4.21x10 ⁻¹	3.75x10 ⁻⁹	8.79x10 ⁻¹	2.88
	590			1.04x10 ⁻¹	9.80x10 ⁻⁷	2.05x10 ⁻³⁰	4.21x10 ⁻¹	1.89x10 ⁻⁸	8.79x10 ⁻¹	2.88
TCDF	480			5.20x10 ⁻²	2.57x10 ⁻¹²	7.95x10 ⁻³⁴	2.13x10 ⁻¹	1.63x10 ⁻⁷	4.14x10 ⁻¹	1.43
	590			5.20x10 ⁻²	1.64x10 ⁻¹¹	7.06x10 ⁻³⁰	2.12x10 ⁻¹	5.92x10 ⁻⁷	4.14x10 ⁻¹	1.43
PeCDD	480		6.67x10 ⁻²	3.27x10 ⁻⁷	1.50x10 ⁻³⁴	3.33x10 ⁻¹	2.76x10 ⁻⁹	6.67x10 ⁻¹	2.33	
	590		6.67x10 ⁻²	1.13x10 ⁻⁶	1.50x10 ⁻³⁰	3.33x10 ⁻¹	1.29x10 ⁻⁸	6.67x10 ⁻¹	2.33	
PeCDF	480		6.72x10 ⁻²	1.59x10 ⁻¹¹	9.65x10 ⁻³⁴	3.36x10 ⁻¹	1.50x10 ⁻⁷	6.32x10 ⁻¹	2.32	
	590		6.72x10 ⁻²	1.10x10 ⁻¹⁰	8.44x10 ⁻³⁰	3.36x10 ⁻¹	5.28x10 ⁻⁷	6.32x10 ⁻¹	2.32	

Como se puede observar en la tabla 32, el número de moles en el equilibrio de las especies de PCDD/PCDF estudiadas, a partir de los reactantes a una proporción estequiométrica, son elevados, e incluso comparables con los moles de otros productos de la combustión como el CO₂.

Así mismo, al evaluar los valores obtenidos a diferentes temperaturas, se evidencian cambios muy pequeños en la distribución de las especies en el equilibrio, permitiendo confirmar para el sistema estudiado, que no existe una influencia evidente e importante, en el dominio termodinámico, al variar este parámetro en 100 °C.

Al tomar la reacción que conduce la formación de la dioxina más estable (PeCDD) como ejemplo para evaluar la relación molar de las especies involucradas, se pudo observar en la tabla 33, que a medida que el número de átomos de carbono aumenta en la molécula modelo de coque, las cantidades requeridas de percloroetileno disminuyen.

Tabla 33. Relaciones estequiométricas, para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2 atm, que conduce a la formación de PeCDD.

COQUE		O ₂	C ₂ Cl ₄	PeCDD	H ₂ O	CO ₂	HCl
Tolueno	2.6	5.5	5.2	2.2	2.2	2.2	9.8
Xileno	2	5	5	2	2	2	10
Nafataleno	2	5	3	2	4	2	2
Antraceno	1	3.9	2.1	1.4	1.4	1.4	2.2
Pireno	1	4.1	2.4	1.6	1.8	1.6	1.6

Se observó también que para la formación de los productos planteados, se requiere mayor proporción de oxígeno en relación a los otros reactantes.

Sin embargo al chequear los valores de las especies en el equilibrio, para esta misma dioxina a partir de diferentes estructuras aromáticas precursoras, se observó que en todos los casos el oxígeno es consumido casi completamente para la producción principalmente de CO₂ y dioxinas, y en menor proporción a H₂O.

También pudo notarse, que para las moléculas de coque empleadas, con menor número de carbono (como el xileno y el tolueno), consume más Cl₂Cl₄ para una mayor producción de HCl.

Estos resultados sirvieron de referencia para entender el posible comportamiento de las reacciones propuestas y la distribución de productos en el equilibrio, considerando que el caso estequiométrico es el más favorable para la formación de las dioxinas y furanos. De esto se desprende, que de alcanzar las condiciones de reacción cercanas a las proporciones estequiométricas en el proceso, sin duda se generarían estos contaminantes.

Para el segundo estudio de multiequilibrio, se emplearon las reacciones tipo 2, que presentaron los valores ΔGr más extremos, es decir las menos y mas espontáneas. Con esta selección previa, se evaluó la conveniencia de realizar un estudio detallado de las combinaciones o variaciones de las condiciones de operación por diseño, minimizando de esta forma, el número de casos a modelar.

En el anexo 4 se presentan los valores establecidos por diseño del proceso y empleados en el modelaje. En la tabla 34 se resumen los resultados obtenidos para el segundo estudio de multiequilibrio.

En algunos casos modelados no se alcanzó la convergencia en el programa, como consecuencia de la interrupción en el procesamiento iterativo de las soluciones (semillas) iniciales de la distribución, específicamente cuando una de las especies se consumía completamente o reportaba un valor de cero. Ese fue el caso para las PCDD/PCDF cuyas fracciones molares o número de moles alcanzando un valor de cero (como se puede observar en la tabla 34).

En otros casos simplemente el programa SCAN, no pudo hallar soluciones iniciales de la distribución, requeridas para el procesamiento en Grandmax. Por ello, se procedió para estos casos (identificados en la tabla 34 con otros colores), en la disminución de la precisión, a fin de obtener mejores aproximaciones o semillas. Aún y cuando se obtuvieron dichas semillas, los resultados de Grandmax arrojaron finalmente valores de fracciones molares y/o moles de las PCDD/PCDF estudiadas, igual a cero.

En aquellos casos donde el programa convergió, las fracciones molares obtenidas para las PCDD/PCDF estudiadas en los casos mostrados en la tabla 34 con color amarillo y verde, se encontraron en un rango de 10^{-35} y 10^{-41} , los cuales fueron considerados despreciables en comparación con las fracciones molares de las otras especies presentes en el equilibrio. Es importante destacar que en estos casos con valores diferentes de cero, el programa consiguió convergencia arrojando varias soluciones, tomando aquella de menor energía total del sistema.

No obstante, en los reportes obtenidos por el programa para estos mismos casos, se visualizaron nuevas iteraciones con tendencia a la obtención de valores de fracciones molares de las PCDD/PCDF igual a cero.

Estos resultados permitieron establecer de manera preliminar, que bajo las condiciones de diseño del proceso de CCR, existe una mayor competencia en la formación de las otras especies presentes (como O_2 , H_2O y HCl), minimizando o eliminando la posibilidad de formación de las PCDD y PCDF.

Al evaluar el percloroetileno requerido en la reacción tipo 2 para la producción de dioxinas y furanos, se pudo notar que para cumplir con la proporción estequiométrica (mostrados en la tabla 31), la cantidad requerida es excesiva en comparación a la incorporada en el proceso de CCR como C_2Cl_4 .

Tabla 34. Distribución en el equilibrio de las especies (moles), bajo condiciones de diseño del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2 atm.

DxF	CASOS	COQUE	C ₂ Cl ₄	O ₂	PCDD/PCDF	H ₂ O	CO ₂	HCl	
PeCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	PIRENO	4.00x10 ⁻³	1.55x10 ⁻³⁴	1.91x10 ⁻³¹	0.00	6.05x10 ⁻²	2.06x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		4.07x10 ⁻³	1.05x10 ⁻³⁰	7.30x10 ⁻³¹	1.94x10 ⁻³⁹	5.71x10 ⁻²	2.08x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		7.39x10 ⁻³	6.35x10 ⁻³³	6.58x10 ⁻²⁸	0.00	1.55x10 ⁻¹	5.07x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		7.47x10 ⁻³	8.84x10 ⁻³⁵	1.24x10 ⁻²⁹	0.00	1.51x10 ⁻¹	5.09x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻²
TCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	PIRENO	5.79x10 ⁻³	4.17x10 ⁻²⁸	3.33x10 ⁻²	0.00	5.15x10 ⁻²	1.78x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		4.07x10 ⁻³	4.60x10 ⁻²⁷	3.72x10 ⁻²⁴	0.00	5.71x10 ⁻²	2.08x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		7.39x10 ⁻³	1.52x10 ⁻²⁵	6.73x10 ⁻²⁰	2.80x10 ⁻⁴⁵	1.55x10 ⁻¹	5.07x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		7.47x10 ⁻³	3.01x10 ⁻²⁴	3.96x10 ⁻¹⁸	5.18x10 ⁻⁴¹	1.51x10 ⁻¹	5.09x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻²
TCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	XILENO	2.22x10 ⁻¹	1.32x10 ⁻²⁴	4.36x10 ⁻²²	4.20x10 ⁻⁴⁵	2.34	3.87	9.20x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		2.24x10 ⁻¹	7.65x10 ⁻²⁸	5.92x10 ⁻²⁶	0.00	2.29	3.9	1.80x10 ⁻¹
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		2.23x10 ⁻²	9.69x10 ⁻³¹	1.77x10 ⁻²⁶	0.00	2.75x10 ⁻¹	4.47x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		6.93x10 ⁻²	3.91x10 ⁻²⁹	1.23x10 ⁻²⁵	0.00	8.65x10 ⁻¹	1.43	3.60x10 ⁻²
PeCDF	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	XILENO	5.21x10 ⁻¹	6.04x10 ⁻⁸	3.14	0.00	8.49x10 ⁻¹	1.48	9.20x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		2.24x10 ⁻¹	1.76x10 ⁻¹⁵	6.73x10 ⁻¹⁴	9.42x10 ⁻³⁵	2.29	3.9	1.80x10 ⁻¹
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		2.23x10 ⁻²	6.09x10 ⁻³⁰	2.39x10 ⁻²³	0.00	2.75x10 ⁻¹	4.47x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.56x10 ⁻¹	7.29x10 ⁻⁸	9.10x10 ⁻¹	0.00	4.32x10 ⁻¹	7.38x10 ⁻¹	3.60x10 ⁻²
TCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	ANTRACENO	9.59x10 ⁻²	2.00x10 ⁻²⁹	1.13x10 ⁻²⁷	0.00	1.47	4.3	9.20x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		9.73x10 ⁻²	5.50x10 ⁻¹⁶	3.28x10 ⁻¹¹	8.87x10 ⁻³⁶	1.42	4.33	1.80x10 ⁻¹
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		9.07x10 ⁻³	1.75x10 ⁻²⁷	5.39x10 ⁻²³	0.00	1.74x10 ⁻¹	4.98x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		6.89x10 ⁻²	7.63x10 ⁻³¹	3.64x10 ⁻²⁸	0.00	1.36	3.98	8.98x10 ⁻²
PeCDF	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	ANTRACENO	4.75x10 ⁻³	7.43x10 ⁻²⁴	1.48x10 ⁻¹⁹	1.62x10 ⁻⁴⁰	6.82x10 ⁻²	2.02x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		4.84x10 ⁻³	1.81x10 ⁻³²	7.53x10 ⁻²⁸	0.00	6.48x10 ⁻²	2.04x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		9.07x10 ⁻³	1.55x10 ⁻²⁹	1.99x10 ⁻²³	0.00	1.74x10 ⁻¹	4.98x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		9.16x10 ⁻³	6.97x10 ⁻²³	4.77x10 ⁻¹⁷	2.06x10 ⁻⁴¹	1.70x10 ⁻¹	4.99x10 ⁻¹	1.20x10 ⁻²
PeCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	TOLUENO	4.41x10 ⁻¹	6.08x10 ⁻⁹	1.79	0.00	1.39	2.56	9.20x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		3.02x10 ⁻¹	2.52x10 ⁻¹¹	5.12x10 ⁻¹	0.00	1.9	3.58	1.80x10 ⁻¹
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		3.18x10 ⁻²	3.24x10 ⁻¹⁰	6.91x10 ⁻²	0.00	2.25x10 ⁻¹	4.03x10 ⁻¹	6.00x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.37x10 ⁻¹	2.76x10 ⁻⁹	5.64x10 ⁻¹	0.00	5.56x10 ⁻¹	1.02	3.60x10 ⁻²

Legenda:

- Casos que no convergieron y la precisión de 0.01
- Precisión a 0.005 (en algunos casos se obtuvo convergencia)
- Casos en los cuales se obtuvo convergencia a una precisión de 0.01
- Precisión a 0.003

Tabla 35. Distribución en el equilibrio de las especies (fracciones molares), bajo condiciones de diseño del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2 atm.

DxF		COQUE	C ₂ Cl ₄	O ₂	PCDD/PCDF	H ₂ O	CO ₂	HCl	
PeCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	PIRENO	3.40x10 ⁻²	2.03x10 ⁻²⁵	6.69x10 ⁻²³	0.00	3.59x10 ⁻¹	5.93x10 ⁻¹	1.41x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		3.70x10 ⁻¹	9.53x10 ⁻²⁹	6.63x10 ⁻²⁹	1.77x10 ⁻³⁷	5.19	1.89x10 ¹	1.09
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		1.13x10 ⁻³	9.73x10 ⁻³⁴	1.01x10 ⁻²⁸	0.00	2.37x10 ⁻²	7.77x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.15x10 ⁻³	1.35x10 ⁻³⁵	1.90x10 ⁻³⁰	0.00	2.32x10 ⁻²	7.80x10 ⁻²	1.84x10 ⁻³
TCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	PIRENO	8.87x10 ⁻⁴	6.39x10 ⁻²⁹	5.10x10 ⁻³	0.00	7.90x10 ⁻³	2.72x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		3.40x10 ⁻²	2.67x10 ⁻¹⁶	1.02x10 ⁻¹⁴	1.43x10 ⁻³⁵	3.47x10 ⁻¹	5.91x10 ⁻¹	2.73x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		1.09x10 ⁻²	2.25x10 ⁻²⁵	9.97x10 ⁻²⁰	4.20x10 ⁻⁴⁵	2.29x10 ⁻¹	7.51x10 ⁻¹	8.89x10 ⁻³
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.10x10 ⁻²	4.43x10 ⁻²⁴	5.83x10 ⁻¹⁸	7.63x10 ⁻⁴¹	2.22x10 ⁻¹	7.49x10 ⁻¹	1.77x10 ⁻²
TCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	XILENO	3.40x10 ⁻²	2.03x10 ⁻²⁵	6.69x10 ⁻²³	0.00	3.59x10 ⁻¹	5.93x10 ⁻¹	1.41x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		3.44x10 ⁻²	1.17x10 ⁻²⁸	9.07x10 ⁻²⁷	0.00	3.51x10 ⁻¹	5.97x10 ⁻¹	2.76x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		3.41x10 ⁻³	1.48x10 ⁻³¹	2.71x10 ⁻²⁷	0.00	4.21x10 ⁻²	6.85x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.06x10 ⁻²	6.00x10 ⁻³⁰	1.88x10 ⁻²⁶	0.00	1.33x10 ⁻¹	2.19x10 ⁻¹	5.52x10 ⁻³
PeCDF	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	XILENO	7.98x10 ⁻²	9.26x10 ⁻⁹	4.81x10 ⁻¹	0.00	1.30x10 ⁻¹	2.26x10 ⁻¹	1.41x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		3.40x10 ⁻²	2.67x10 ⁻¹⁶	1.02x10 ⁻¹⁴	1.43x10 ⁻³⁵	3.47x10 ⁻¹	5.91x10 ⁻¹	2.73x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		3.41x10 ⁻³	9.33x10 ⁻³¹	3.66x10 ⁻²⁴	0.00	4.21x10 ⁻²	6.85x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		2.39x10 ⁻²	1.12x10 ⁻⁸	1.39x10 ⁻¹	0.00	6.62x10 ⁻²	1.13x10 ⁻¹	5.52x10 ⁻³
TCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	ANTRACENO	1.47x10 ⁻²	3.06x10 ⁻³⁰	1.73x10 ⁻²⁸	0.00	2.26x10 ⁻¹	6.59x10 ⁻¹	1.41x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		1.61x10 ⁻²	9.13x10 ⁻¹⁷	5.44x10 ⁻¹²	1.47x10 ⁻³⁶	2.36x10 ⁻¹	7.18x10 ⁻¹	2.99x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		1.39x10 ⁻³	2.68x10 ⁻²⁸	8.25x10 ⁻²⁴	0.00	2.66x10 ⁻²	7.63x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.06x10 ⁻²	1.17x10 ⁻³¹	5.57x10 ⁻²⁹	0.00	2.08x10 ⁻¹	6.10x10 ⁻¹	1.38x10 ⁻²
PeCDF	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	ANTRACENO	1.69x10 ⁻²	2.64x10 ⁻²³	5.24x10 ⁻¹⁹	5.76x10 ⁻⁴⁰	2.42x10 ⁻¹	7.19x10 ⁻¹	2.13x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		7.42x10 ⁻⁴	2.78x10 ⁻³³	1.15x10 ⁻²⁸	0.00	9.93x10 ⁻³	3.13x10 ⁻²	1.84x10 ⁻³
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		1.39x10 ⁻³	2.37x10 ⁻³⁰	3.04x10 ⁻²⁴	0.00	2.66x10 ⁻²	7.63x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		1.33x10 ⁻²	1.01x10 ⁻²²	6.91x10 ⁻¹⁷	2.99x10 ⁻⁴¹	2.46x10 ⁻¹	7.23x10 ⁻¹	1.74x10 ⁻²
PeCDD	Caso 1 (min C-O ₂ /min Cl)	TOLUENO	6.77x10 ⁻²	9.31x10 ⁻¹⁰	2.74x10 ⁻¹	0.00	2.13x10 ⁻¹	3.92x10 ⁻¹	1.41x10 ⁻²
	Caso 2 (min C-O ₂ /max Cl)		4.63x10 ⁻²	3.86x10 ⁻¹²	7.85x10 ⁻²	0.00	2.92x10 ⁻¹	5.48x10 ⁻¹	2.76x10 ⁻²
	Caso 3 (max C-O ₂ /min Cl)		4.87x10 ⁻³	4.97x10 ⁻¹¹	1.06x10 ⁻²	0.00	3.45x10 ⁻²	6.17x10 ⁻²	9.19x10 ⁻⁴
	Caso 4 (max C-O ₂ /max Cl)		2.09x10 ⁻²	4.23x10 ⁻¹⁰	8.65x10 ⁻²	0.00	8.51x10 ⁻²	1.57x10 ⁻¹	5.52x10 ⁻³

Leyenda:

- Casos que no convergieron y la precisión de 0.01
- Precisión a 0.005 (en algunos casos se obtuvo convergencia)
- Casos en los cuales se obtuvo convergencia a una precisión de 0.01
- Precisión a 0.003

Esto permite concluir que la cantidad alimentada de este compuesto es un factor limitante y de importancia en la formación de los contaminantes en estudio.

Para las cuatro diferentes relaciones de moles iniciales de reactantes que fueron modelados, se pudo identificar que la relación correspondiente al mínimo valor de oxígeno y coque, con el máximo valor de moles de percloroetileno, pudiera ser el caso más cercano a la relación estequiométrica y por ende favorable en la formación de las dioxinas y furanos.

No obstante, los resultados obtenidos en el estudio de multiequilibrio para este caso más favorable, arrojó nuevamente cantidades de PCDD y PCDF despreciables en comparación a las otras especies presentes en el sistema.

Estos resultados indican que bajo condiciones de diseño no es favorecida la formación de estos contaminantes, considerando la gran diferencia en la relación de moles y en particular de C_2Cl_4 iniciales, en comparación con los reportados en las proporciones estequiométricas, tomando en cuenta que éste reactante es un factor determinante en la formación de los contaminantes en estudio.

Por tal razón, se modeló adicionalmente algunos casos hipotéticos o extremos, al aumentar los moles de entrada del percloroetileno en las condiciones de operación de la Planta. En la tabla 36 y 37 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 36. Fracciones molares de las especies presentes en el equilibrio, para el caso hipotético al quintuplicar los moles de C_2Cl_4 en el proceso de CCR.

Incremento de moles	Fracciones molares						
	$C_{14}H_{10}$	C_2Cl_4	O_2	TCDD	HCl	CO_2	H_2O
X 5	1.29×10^{-2}	0.23×10^{-11}	0.11×10^{-13}	0.25×10^{-20}	0.78×10^{-1}	0.71	0.20

Tabla 37. Moles de las especies presentes en el equilibrio, para el caso hipotético con factores de incremento (X3 y X5) del C_2Cl_4 en el proceso de CCR.

DxF	CASO		COQUE	C_2Cl_4	O_2	PCDD/PCDF	H_2O	CO_2	HCl	
PeCDD	x1	Caso 4 (max C- O_2 /max Cl)	PIRENO	5.96×10^{-3}	2.44×10^{-21}	2.98×10^{-20}	0.00	1.01×10^{-1}	3.61×10^{-1}	1.75×10^{-2}
	x3			6.43×10^{-3}	1.37×10^{-15}	4.47×10^{-26}	4.69×10^{-29}	8.16×10^{-2}	3.71×10^{-1}	5.24×10^{-2}
	x5			0.00	1.51×10^{-13}	3.66×10^{-2}	1.56×10^{-2}	1.12×10^{-1}	3.04×10^{-1}	9.19×10^{-3}
PeCDF	x1	Caso 2 (min C- O_2 /max Cl)	XILENO	7.43×10^{-3}	1.34×10^{-32}	3.26×10^{-28}	0.00	8.47×10^{-2}	1.58×10^{-1}	1.75×10^{-2}
	x3			8.26×10^{-3}	6.90×10^{-30}	6.85×10^{-34}	0.00	6.31×10^{-2}	1.69×10^{-1}	5.24×10^{-2}
	x5			9.09×10^{-3}	2.30×10^{-29}	2.53×10^{-31}	2.03×10^{-42}	4.14×10^{-2}	1.80×10^{-1}	8.74×10^{-2}

Como se pudo observar en la tabla 36 y 37 la distribución de las especies en el equilibrio, varió en relación a su condición inicial. En el caso del primer caso hipotético con la TCDD, el valor de la fracción molar de esta dioxina aumentó de 1.47×10^{-36} a 0.25×10^{-20} en comparación con el caso modelado anteriormente (tabla 34) al incrementar los moles de percloroetileno 5 veces con respecto a la cantidad evaluada previamente. De igual manera se observó el incremento, para la PeCDD y PeCDF, sin embargo los cambios generados son muy pequeños en comparación a las otras especies presentes en el equilibrio.

No obstante este incremento extremo del percloroetileno en la dosificación de la torre de regeneración, es poco probable que ocurran en la refinería, disminuyendo de esta forma la factibilidad de la formación de estos contaminantes en el proceso estudiado.

En cuanto al tercer estudio de multiequilibrio realizado, éste consideró los mismos criterios que el segundo estudio, empleando a diferencia de este último, los valores calculados y obtenidos directamente de la operación en la Refinería de Cardón. En el anexo 5 se presentan los casos modelados para las condiciones de operación del CRP.

De la tabla 37 y 38, se pudo observar que las fracciones molares y moles de dioxinas y furanos obtenidos en el equilibrio, se encontraron valores igual a cero, otros en el orden de los 10^{-30} , y en algunos casos con valores mayores. De nuevo, este resultado es el mismo al comentado para el segundo estudio, considerando que existen muy pocas variaciones de las condiciones operacionales a las reportadas en el diseño de la planta.

Por otra parte y de manera general tanto para el caso de condiciones de diseño y operación de la planta de CCR, el estudio de multiequilibrio fue muy complejo y de difícil desarrollo. La imposibilidad de realizar los cálculos a través del programa a precisiones manejables para los equipos de computación disponible, limitó la generación de soluciones rápidas o con mejores aproximaciones para el posterior cálculo de la distribución en el equilibrio por el programa Gradmax.

Como fue mencionado anteriormente, en algunos casos se lograron realizar ajustes a la precisión, lo cual condujo a obtener resultados en cantidad de moles y fracciones molares muy pequeños (casi depreciables) en la distribución de las especies en el equilibrio.

No obstante quedó evidenciado, que para este tipo de estudios con dioxinas y furanos o componentes posiblemente presentes en niveles trazas, el método empleado está sujeto al manejo riguroso de la precisión, lo cual a su vez demanda equipos computacionales potentes o diseñar metodologías más eficientes en la búsqueda de soluciones iniciales aproximadas para el estudio de multiequilibrio.

Sin embargo al tomar como valores referenciales los resultados obtenidos en proporciones estequiométricas y extrapolando las tendencias obtenidas en los modelajes realizados en todos los casos estudiados bajo condiciones de operación y de diseño del proceso, se pudo observar que existe un consumo importante de O_2 y C_2Cl_4 en la reacción

de combustión del coque, con remanentes importantes del coque, casi comprables con la de los productos presentes, en el equilibrio.

Finalmente, se pudo concluir, que bajo condiciones del proceso estudiados (diseño y operación) se obtiene la conversión casi total del O₂ y el percloroetileno a productos como el CO₂, seguido por el H₂O y el HCl, especies más factibles y estables que compiten en el equilibrio con la formación de dioxinas y furanos, llegando a dominar la reacción. Se evidenció también la influencia del percloroetileno en un mínimo incremento de los valores de PCDD/PCDF en la reacción propuesta, considerando que fue el reactivo limitante en función a los valores típicos del proceso

Tabla 38. Fracciones molares de las especies presentes en el equilibrio, bajo las condiciones de operación del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2,5 atm.

DxF	CASOS	COQUE	C ₂ Cl ₄	O ₂	PCDD/PCDF	H ₂ O	CO ₂	HCl	
TCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	XILENO	3.18x10 ⁻²	2.43x10 ⁻²⁹	1.42x10 ⁻²⁶	0.00	3.52x10 ⁻¹	5.93x10 ⁻¹	2.34x10 ⁻²
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		1.36x10 ⁻²	7.45x10 ⁻³¹	1.72x10 ⁻²⁷	0.00	1.64x10 ⁻¹	2.92x10 ⁻¹	2.34x10 ⁻²
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		3.20x10 ⁻²	5.69x10 ⁻³¹	6.08x10 ⁻³⁰	0.00	3.46x10 ⁻¹	5.96x10 ⁻¹	3.26x10 ⁻²
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		2.77x10 ⁻²	1.19x10 ⁻¹⁷	4.55x10 ⁻²³	1.71x10 ⁻²⁴	3.16x10 ⁻¹	5.91x10 ⁻¹	6.52x10 ⁻²
PeCDF	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	XILENO	2.77x10 ⁻²	1.25x10 ⁻²¹	2.28x10 ⁻¹⁷	1.23x10 ⁻⁴³	3.32x10 ⁻¹	5.93x10 ⁻¹	4.75x10 ⁻²
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		3.19x10 ⁻²	1.07x10 ⁻³¹	5.71x10 ⁻²⁸	0.00	3.53x10 ⁻¹	5.93x10 ⁻¹	2.23x10 ⁻²
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		2.77x10 ⁻²	9.00x10 ⁻²⁰	4.02x10 ⁻²⁰	4.20x10 ⁻⁴⁵	3.16x10 ⁻¹	5.91x10 ⁻¹	6.52x10 ⁻²
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		3.18x10 ⁻²	9.58x10 ⁻¹⁹	8.58x10 ⁻¹⁶	1.54x10 ⁻⁴⁴	3.44x10 ⁻¹	5.92x10 ⁻¹	3.24x10 ⁻²
PeCDF	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	ANTRACENO	1.22x10 ⁻²	4.16x10 ⁻¹⁷	2.14x10 ⁻¹³	2.72x10 ⁻³³	2.20x10 ⁻¹	7.16x10 ⁻¹	5.17x10 ⁻²
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		1.23x10 ⁻²	1.36x10 ⁻¹¹	4.04x10 ⁻¹⁴	1.43x10 ⁻¹⁵	2.06x10 ⁻¹	7.11x10 ⁻¹	7.09x10 ⁻²
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		1.47x10 ⁻²	2.06x10 ⁻³⁰	2.20x10 ⁻²⁵	1.51x10 ⁻⁴³	2.40x10 ⁻¹	7.20x10 ⁻¹	2.56x10 ⁻²
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		1.47x10 ⁻²	3.71x10 ⁻²³	1.18x10 ⁻¹⁹	1.36x10 ⁻³⁹	2.32x10 ⁻¹	7.18x10 ⁻¹	3.53x10 ⁻²
PeCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	PIRENO	4.44x10 ⁻³	3.42x10 ⁻²³	4.12x10 ⁻¹⁹	0.00	8.79x10 ⁻²	3.30x10 ⁻¹	2.34x10 ⁻²
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		1.01x10 ⁻²	8.79x10 ⁻¹²	3.03x10 ⁻¹⁴	9.27x10 ⁻¹⁴	1.83x10 ⁻¹	7.35x10 ⁻¹	7.20x10 ⁻²
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		3.01x10 ⁻²	6.74x10 ⁻¹⁵	3.53x10 ⁻¹	0.00	9.90x10 ⁻²	3.66x10 ⁻¹	2.34x10 ⁻²
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		1.11x10 ⁻²	6.89x10 ⁻²¹	2.32x10 ⁻¹⁷	0.00	1.89x10 ⁻¹	6.74x10 ⁻¹	3.26x10 ⁻²
TCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	TOLUENO	1.48x10 ⁻²	3.98x10 ⁻²⁹	1.18x10 ⁻²⁷	0.00	1.52x10 ⁻¹	2.98x10 ⁻¹	2.34x10 ⁻²
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		1.50x10 ⁻²	3.63x10 ⁻²⁹	3.71x10 ⁻²⁷	0.00	1.46x10 ⁻¹	3.01x10 ⁻¹	3.26x10 ⁻²
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		3.46x10 ⁻²	2.31x10 ⁻²⁹	5.69x10 ⁻²⁷	0.00	3.27x10 ⁻¹	6.05x10 ⁻¹	2.34x10 ⁻²
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		3.50x10 ⁻²	1.74x10 ⁻¹⁹	2.09x10 ⁻¹⁸	2.31x10 ⁻³⁶	3.23x10 ⁻¹	6.10x10 ⁻¹	3.27x10 ⁻²

Legenda:

- Casos que no convergieron y la precisión de 0.01
- Precisión a 0.005 (en algunos casos se obtuvo convergencia)
- Casos en los cuales se obtuvo convergencia a una precisión de 0.01
- Precisión a 0.003

Tabla 39. Moles de las especies presentes en el equilibrio, bajo las condiciones de operación del proceso de CCR para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2,5 atm.

DxF	CASOS	COQUE	C ₂ Cl ₄	O ₂	PCDD/PCDF	H ₂ O	CO ₂	HCl	
TCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	XILENO	2.56x10 ⁻¹	1.95x10 ⁻²⁸	1.14x10 ⁻²⁵	0.00	2.83	4.77	1.88x10 ⁻¹
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		1.10x10 ⁻¹	5.99x10 ⁻³⁰	1.39x10 ⁻²⁶	0.00	1.32	2.35	1.88x10 ⁻¹
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		2.57x10 ⁻¹	4.57x10 ⁻³⁰	4.89x10 ⁻²⁹	0.00	2.78	4.79	2.62x10 ⁻¹
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		1.11x10 ⁻¹	4.79x10 ⁻¹⁷	1.83x10 ⁻²²	6.87x10 ⁻²⁴	1.27	2.37	2.62x10 ⁻¹
PeCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	XILENO	1.10x10 ⁻¹	4.97x10 ⁻²¹	9.05x10 ⁻¹⁷	4.86x10 ⁻⁴³	1.32	2.35	1.88x10 ⁻¹
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		2.56x10 ⁻¹	8.59x10 ⁻³¹	4.59x10 ⁻²⁷	0.00	2.83	4.76	1.79x10 ⁻¹
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		1.11x10 ⁻¹	3.62x10 ⁻¹⁹	1.61x10 ⁻¹⁹	1.96x10 ⁻⁴⁴	1.27	2.37	2.62x10 ⁻¹
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		2.57x10 ⁻¹	7.75x10 ⁻¹⁸	6.94x10 ⁻¹⁵	1.19x10 ⁻⁴³	2.78	4.79	2.62x10 ⁻¹
PeCDF	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	ANTRACENO	4.43x10 ⁻²	1.52x10 ⁻¹⁶	7.80x10 ⁻¹³	9.89x10 ⁻³³	8.03x10 ⁻¹	2.61	1.88x10 ⁻¹
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		4.54x10 ⁻²	5.02x10 ⁻¹¹	1.49x10 ⁻¹³	5.28x10 ⁻¹⁵	7.61x10 ⁻¹	2.63	2.62x10 ⁻¹
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		1.08x10 ⁻¹	1.51x10 ⁻²⁹	1.62x10 ⁻²⁴	1.12x10 ⁻⁴²	1.76	5.3	1.88x10 ⁻¹
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		1.09x10 ⁻¹	2.75x10 ⁻²²	8.77x10 ⁻¹⁹	1.01x10 ⁻³⁸	1.72	5.32	2.62x10 ⁻¹
PeCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	PIRENO	3.57x10 ⁻²	2.75x10 ⁻²²	3.31x10 ⁻¹⁸	0.00	7.06x10 ⁻¹	2.66	1.88x10 ⁻¹
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		5.95x10 ⁻³	2.43x10 ⁻²¹	2.97x10 ⁻²⁰	0.00	1.01x10 ⁻¹	3.61 x10 ⁻¹	1.74x10 ⁻²
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		2.42x10 ⁻¹	5.41x10 ⁻¹⁴	2.84	0.00	7.96x10 ⁻¹	2.94	1.88x10 ⁻¹
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		8.93x10 ⁻²	5.54x10 ⁻²⁰	1.87x10 ⁻¹⁶	0.00	1.52	5.42	2.62x10 ⁻¹
TCDD	Caso 1 (max C-O ₂ /min Cl)	TOLUENO	1.19x10 ⁻¹	3.20x10 ⁻²⁸	9.46x10 ⁻²⁷	0.00	1.22	2.4	1.88x10 ⁻¹
	Caso 2 (max C-O ₂ /max Cl)		1.21x10 ⁻¹	2.92x10 ⁻²⁸	2.98x10 ⁻²⁶	0.00	1.18	2.42	2.62x10 ⁻¹
	Caso 3 (min C-O ₂ /min Cl)		2.78x10 ⁻¹	1.85x10 ⁻²⁸	4.57x10 ⁻²⁶	0.00	2.63	4.86	1.88x10 ⁻¹
	Caso 4 (min C-O ₂ /max Cl)		2.80x10 ⁻¹	1.40x10 ⁻¹⁸	1.68x10 ⁻¹⁷	1.85x10 ⁻³⁵	2.59	4.89	2.62x10 ⁻¹

Leyenda:

- Casos que no convergieron y la precisión de 0.01
- Precisión a 0.005 (en algunos casos se obtuvo convergencia)
- Casos en los cuales se obtuvo convergencia a una precisión de 0.01
- Precisión a 0.003

12. FACTOR DE EMISIÓN EMPÍRICO DE EMISIÓN DE PCDD/PCDF A LA ATMÓSFERA, DEL PROCESO EN ESTUDIO

Se realizó el cálculo de conversión de moles ngEQT, tomando algunos valores obtenidos en el estudio de multiequilibrio y multiplicándolo por el correspondiente factor de equivalencia de toxicidad (FTI) (Comunidades Europeas, 2003, 2006)

Este cálculo, arrojó valores en el orden de los $4.77E^{-30}$ ngEQT para la PeCDD, lo cual es nuevamente despreciable. Posteriormente se determinó la concentración de las emisiones anuales, reportadas en referencias como ngEQT/Nm³, para diferentes soluciones arrojadas por el programa, para los casos mas favorables para la formación de PCDD y PCDF.

Los resultados obtenidos para las dioxinas TCDD a partir de xileno, fueron alrededor de los 6.35×10^{-20} ng EQT/Nm³ (partir de los moles iniciales reportados por el programa en 6.73×10^{-35}), al contrastarlo con las normas nacionales e internacionales en materia de contaminación atmosférica, no superaron el límite de emisión a la atmósfera de 0,1ng EQT/Nm³.

Sin embargo, cabe destacar que este cálculo corresponde al aporte de una sola especie de dioxina a una posible mezcla de especies (como se expresa comúnmente estos contaminantes), y representa únicamente una estimación teórica de un sistema referencial al proceso estudiado. Por lo cual, no es procedente la comparación de un valor empírico con una herramienta legal, que exige la medición real de la fuente de emisión.

Sin embargo siendo conservadores en la aplicación del principio precautorio (GO. N° 5554, 2001), el proceso estudiado puede mantenerse bajo observación y bajo control hasta tanto se obtenga una evidencia experimental o información mas precisa de las emisiones atmosféricas, incluido el parámetro de dioxinas y furanos.

En este mismo sentido, y en base a los resultados obtenidos, la proposición de un factor de emisión asociado al proceso, no fue pertinente ni posible realizarla en esta investigación.

Es importante recordar que los procesos químicos industriales se encuentran fundamentados en modelos termodinámicos, pero bajo un control cinético, en ese sentido si se planteara una propuesta o desarrollo de un modelo para la predicción de factores de emisión de PCDD y PCDF, se requiere la fundamentación tanto termodinámica como cinética.

Sin embargo, la pertinencia en el cálculo o desarrollo de un factor de emisión teórico para el proceso estudiado, no corresponde con los conceptos, métodos y procedimientos empleados por entes y organizaciones con competencia ambiental (U.S. EPA, 2006), para la obtención y aplicación de factores de emisiones, desarrollados y destinados para el control de la contaminación atmosférica.

Por lo tanto los datos locales para el proceso de CCR, requieren ser medidos como concentración (ng de EQT/m³), y son un insumo relevante en la determinación de la intensidad de dicha fuente y en el posterior desarrollo de un factor de emisión por defecto, como los establece a nivel internacional el instrumental normalizado del PNUMA (PNUMA, 2005).

- Verificación del método empleado

La etapa de verificación no fue ejecutada de la forma prevista en la metodología, por no ser procedente el desarrollo del factor de emisión teórico en el proceso estudiado.

Sin embargo durante la evaluación de los resultados arrojados por el programa en el estudio de multiequilibrio, así como los diversos ajustes a los parámetros críticos que influyeron en dichos resultados, se pudo detectar la debilidad de la metodología empleada.

Al revisar los pasos seguidos para el estudio de multiequilibrio en la investigación, se pudo verificar lo siguiente:

a. Determinación de las especies presentes en el equilibrio: en este paso se consideraron todas las especies involucradas en el atorre de regeneración, permitiendo caracterizar el problema y por ende la delimitación del modelo de equilibrio químico.

El modelo de estudio no pudo ser justificado a través de un mecanismo realista o por la existencia de predicciones, debido a la limitada información disponible. No obstante para cubrir esta debilidad, se establecieron las premisas del estudio y las reacciones propuestas.

b. El conocimiento de la cinética de reacción es esencial para la selección acertada de las especies, sin embargo esto no siempre es posible, como fue el caso de estudio, debido a la naturaleza de las reacciones químicas. Por tal razón se realizó la determinación de las propiedades termodinámicas y el cálculo de las ΔG de formación, para cada especie involucrada en la reacción propuesta.

c. La selección de las especies, debió realizarse conforme a los valores más negativos de ΔG_f , considerando que son las especies predominantes en el equilibrio. Debido a que el estudio se enfoca particularmente a una especie no deseable en procesos o reacciones dadas en cantidades trazas (dioxinas y furanos), el estudio requirió obligatoriamente la inclusión de todas las especies involucradas, incluidas las menos predominantes en el equilibrio.

Por lo tanto, el cálculo dependerá de la selección de las especies a ser incluidas (usualmente incorpora pocas especies) y por supuesto, al tipo de aplicación, métodos y recursos disponibles de procesamiento.

Es en este aspecto la investigación presentó una limitación importante en primer lugar por la naturaleza de los compuestos estudiados (con limitada experiencia en la aplicación de este método a dioxinas y furanos), en segundo lugar por la disponibilidad de aplicaciones y equipos, y por último debido a las limitaciones del método de estimación inicial de soluciones (semillas) para el cálculo de la distribución de especies en el equilibrio. Este último adscrito, como ya se indicó, a la precisión del programa empleado.

13. SOLUCIONES APLICABLES PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE LAS EMISIONES DE PCDD/ PCDF EN EL PROCESO ESTUDIADO

Como parte de la evaluación realizada al proceso de CCR del CRP, se identificaron algunos puntos críticos asociados al ámbito ambiental y dentro de este contexto, en la prevención de la potencial generación de contaminantes atmosféricos, incluidos los PCDD/PCDF.

- Puntos Críticos identificados en el proceso CCR en CRP-Cardón:

a. Caracterizaciones de las corrientes gaseosas del CCR.

No se encontraron registros actuales ni antecedentes relacionados con la caracterización de las emisiones en el proceso. Esta información es de suma importancia, para evaluar además del cumplimiento de la norma ambiental en materia de emisiones atmosféricas, permite entender el comportamiento del proceso como de sus salidas.

Sin embargo, el manual de operación reporta que el regenerador debería trabajar con 79 Tn/d de aire y la composición molar por diseño del gas que sale por venteo y que debería entrar a una columna de lavado para remover el HCl en exceso es la siguiente:

Tabla 40. Composición teórica reportada por diseño a la entrada de la columna de lavado

Componente	%
N ₂	72.95
CO ₂	8.08
H ₂ O	8.71
O ₂	10.06
HCl	0.19
Cl	0.006

Con esta información permitió corroborar la presencia de HCl en el sistema de salida, la cual fue planteada en las reacciones que conducen a las PCDD/PCDF.

Es importante mencionar que los gases de combustión calientes fluyen de regreso al soplador de regeneración, el cual recircula los gases a través de las tuberías del circuito de quemado. En este sentido, la presencia de HCl en las tuberías representa un factor crítico en la formación de otros contaminantes, y más aún en las PCDD y PCDF por otro tipo de mecanismo (heterogéneo).

De hecho se pudo evidenciar durante la visita a la planta, la corrosión del ducto de venteo, como consecuencia de la liberación de gases corrosivos como el HCl. Esta misma situación fue reportada por Beard et.al. y basaron esta evidencia y situación de las tuberías en el mecanismo de formación de las PCDD/PCDF vía síntesis de novo.

Se hace imperativo, conocer las emisiones características del proceso, que permitan evaluar las operaciones y posibles problemas asociados con las emisiones no deseadas. Esta información hubiera facilitado enormemente el desarrollo del presente trabajo de investigación.

b. Dosificación de cloro al sistema, como C_2Cl_4 : Aun y cuando se puede estimar y calcular las cantidades que se incorporan en la zona de cloración de este compuesto, la inyección al sistema no se realiza de manera precisa, es decir si un sistema de medición métrica formal.

Se identificó en el estudio, que el percloroetileno es un reactante de gran influencia en la potencial formación de dioxinas y furanos y que de ser mal manejado ocasionar como en el caso extremo modelado, un incremento importante en la formación de HCl y posiblemente de PCDD/PCDF (en cantidades extremas). Se recomienda tomar atención en este respecto.

c. Venteo de gases

Las emisiones del proceso son liberadas directamente a la atmósfera, a través de la línea de venteo, y no se reconoce que el CCR no cuenta con un equipo declorinador, ni un tratamiento previo para el lavado de los gases (torre scrubber) que son liberados del proceso.

En este sentido se recomienda a la empresa adelantar acciones en la adquisición e instalación de esta torre de lavado, la cual se encuentra especificada sus características, en el manual de diseño y operación de la planta del CCR.

Sin embargo se recomienda evaluar las temperaturas de enfriamiento a la salida de los gases de combustión y a la entrada de la torre de lavado de gases, a fin de minimizar las etapas de condensación lenta de los gases y contaminantes presentes, a fin de prevenir la formación de las dioxinas y furanos, a través de un enfriamiento súbito.

d. Otros depósitos

En informes de parada de planta de CCR en CRP de la empresa, se reportó un problema asociado a los finos y válvulas del sistema, y que además en la válvula de seguridad que se dirige al venteo se identificó la acumulación de material desconocido al cual se le practicó un análisis elemental obteniendo la siguiente composición, 97 % de material inorgánico (óxido de Fe, cloruro Fe, Cr Fe, Ni Cl) y un 3% orgánico, el cual no fue caracterizado.

Esta evidencia, alerta la necesidad de realizar evaluación de los ductos y otras superficies de circulación de flujo, en los cuales pueden adherirse desechos del proceso y estos a su vez pudieran reaccionar y generar compuestos indeseables y/o contaminantes. En el caso de Beard et.al. esta evidencia condujo a plantear la posible formación de dioxinas en fase heterogénea. Por lo tanto se sugiere examinar con mayor detenimiento estos y otros

datos registrados para los ductos e impulsar el estudio cuidadoso bajo otras condiciones relacionados con el mecanismo de formación de PCDD/PCDF en fase heterogénea.

Existe otro equipo en el que los PCDD y PCDF, pudieran formarse, en función a las condiciones de reacción. Estos equipos son los colectores de polvo, que se encuentran en la parte superior de la torre de regeneración, y por los cuales se hace circular el catalizador con la finalidad de eliminar los finos del mismo. Dichos equipos, podrían estar actuando como un reservorio de PCDD y PCDF, de ser factible su formación en un mecanismo heterogéneo, y al recircular el catalizador puede conducir estos contaminantes tanto a la torre de regeneración como a otros componentes del proceso de reformación de naftas.

De este modo, se recomienda considerar estos equipos y aspectos en futuros estudios asociados a las dioxinas y furanos, como en otros contaminantes del proceso.

- Recomendaciones y Opciones disponibles

En función del análisis de estos puntos críticos, se presentan algunas recomendaciones generales para la mejora del proceso y opciones disponibles para la minimización de las emisiones atmosféricas.

a. Desarrollo de una estrategia de prevención, que incluya entre otras acciones:

- La realización de auditorías de prevención de generación de desechos, a fin de identificar cuali-cuantitativamente los ingresos, desechos y productos peligrosos y las correspondientes técnicas de producción más limpia que minimicen y/o eliminen, en la medida de lo posible, dicha generación. Para ello nuevamente se insiste en la necesidad de identificar información y generar aquella que sea necesaria, como es la caracterización de las emisiones del proceso (aplicable a todos los componentes ambientales).
- Evaluación de la factibilidad de sustitutos para impedir, con el mayor alcance posible, la generación de emisiones peligrosas o para reducir su toxicidad;

b. Aplicación de las mejores tecnologías disponibles y de métodos de producción más limpia, específicamente dirigidos a los siguientes equipos y aspectos del proceso de CCR:

- Dispositivos de control de contaminación atmosférica, previsto por diseño para el CCR. Los costos correspondientes al control de emisiones de dioxinas y furanos en instalaciones existentes, pueden reducirse eficazmente mediante la utilización de sinergias con otros dispositivos de control de contaminación atmosférica existentes.
- Por lo general, las mejores técnicas disponibles para los efluentes gaseosos pueden involucrar la recuperación y el reciclado de HCl, la combustión de trazas volátiles, la depuración de corrientes de salida de la torre de regeneración mediante el lavador de gases con soluciones alcalinas y alcalinas secas, adición de carbón activado y filtros

de mangas para la remoción de material particulado. Estas técnicas pueden usarse solas o en combinación. Sin embargo se dispone en la refinería de datos suficientemente detallados, para la realización del estudio y posterior instalación del sistema de lavado de gases.

- Las buenas prácticas de combustión implican el manejo de las “3 Ts”: tiempo de residencia, temperatura y turbulencia. Sin embargo el proceso esta diseñado para garantizar la combustión eficiente del coque. De cualquier modo el estudio de las 3 T en este proceso requiere de información detallada y evaluación mas profunda del sistema.
- En cuanto a la posible prevención de la formación en ductos y posterior salida de los gases, se requiere la utilización de procesos de enfriamiento brusco de los gases de combustión (“quench”) u otros procesos conocidos. (UNEP, 2003, 2006).

Es importante destacar que al considerar las opciones y medidas aquí mencionadas, de manera complementaria a la remoción o destrucción de PCDD/PCDF, se reducirán otros contaminantes (partículas en suspensión, HCl, contaminantes orgánicos u otros) de interés para el control de la industria y la población en general.

CONCLUSIONES

La formación potencial de dioxinas y furanos en el proceso de Reformación catalítica de naftas, es posible únicamente en la unidad de regeneración del catalizador, de acuerdo a la coexistencia de las condiciones necesarias para su generación, como son la temperatura entre 480 y 530 °C, presencia de oxígeno, inyección de compuesto organoclorado y presencia de material hidrocarbonáceo.

Las principales secciones y reacciones involucradas en la formación potencial de las dioxinas y furanos en la unidad de regeneración del catalizador (CCR), corresponden a la combustión del coque depositado en el catalizador gastado, en la zona de quema, en presencia de aire enriquecido con percloroetileno, proveniente de la zona de cloración en la torre de regeneración del catalizador.

El coque depositado en el catalizador R-134 del CCR en CRP-Cardón, de acuerdo a lo reportado en referencias especializadas en la materia y a los resultados obtenidos del ensayo de Temperatura de oxidación programada realizado a una muestra, se compone de hidrocarburos aromáticos (tales como pireno, antraceno, naftaleno, xileno y tolueno) y fragmentos de éstos, los cuales pueden intervenir como precursores en la potencial formación de las dioxinas y furanos.

El método semiempírico PM3, empleado para estimar las propiedades termodinámicas de algunos PCDD/PCDF, arrojó los mejores resultados y aproximaciones a los limitados datos reportados por otros investigadores, obtenidos tanto en ensayos experimentales como datos reportados por diferentes métodos y autores, en los isómeros estudiados. Esta investigación consideró el método ab initio DFT, en relación al estudio de propiedades termodinámicas de las dioxinas y furanos, como uno de los más exactos, por lo cual fue empleado como patrón de comparación, junto con los datos experimentales.

La generación de dioxinas y furanos en la regeneración del catalizador del proceso de CCR en CRP, es factible desde el dominio termodinámico, considerando los valores de las energías libres de reacción obtenidas, en el orden de -200 a -800 Kcal/mol para la mayoría de las especies de coque y PCDD/PCDF estudiadas. No obstante, el estudio de multiequilibrio arrojó, que la competencia de las especies presentes en el equilibrio en las reacciones estudiadas, bajo las condiciones del proceso (diseño y operación) del CCR, conducen fundamentalmente a la formación de CO₂ y HCl, obteniendo valores despreciables, en el orden de los 10⁻⁴⁵ para las dioxinas y furanos estudiados.

Los resultados de multiequilibrio para casos hipotéticos de incremento de cloro como especie de percloroetileno en el proceso, obteniendo valores significativos en los cálculos de concentraciones de dioxinas y furanos, que superaron los límites establecidos en la norma ambiental, permitiendo establecer que esta variable (percloroetileno) es un factor crítico y determinante en la formación de dioxinas y furanos en el proceso estudiado.

El método empleado para el estudio de multiequilibrio, se vio limitado en la presente investigación, debido a la naturaleza de los contaminantes estudiados, los cuales son muy tóxicos a niveles traza, exigiendo de esta manera una elevada precisión, herramientas y recurso computacional robusto, que permitan obtener soluciones iniciales satisfactorias para el cálculo de la distribución de especies en el equilibrio.

La información obtenida en la investigación no permitió desarrollar un factor de emisión teórico, ni es posible conceptualmente su aplicabilidad en la estimación y control de las liberaciones de dioxinas y furanos en el proceso. Se requiere, de forma urgente, de datos experimentales medidos para este proceso que permitan desarrollar dicho factor de emisión.

Los resultados obtenidos en la presente investigación permitieron evaluar el proceso en fase gas, sin embargo no se estudió ni se descarta en este sentido, la potencial formación de dioxinas y furanos en el proceso de regeneración del catalizado en fase heterogénea.

La formación y liberación efectiva de dioxinas y furanos, depende tanto de las condiciones operacionales del proceso (cantidad de coque en el catalizador, inyección de percloroetileno y aire al sistema) como de los controles que se apliquen para evitar la contaminación atmosférica. En caso que fuese detectada tal emisión, sería imperativo la aplicación de acciones preventivas al CCR, para minimizar la formación potencial de dioxinas y furanos (aún no claramente evidenciada) y de otros contaminantes atmosféricos.

Las propiedades termodinámicas obtenidas en el presente trabajo (ΔH_f , C_p y S) para algunas PCDD/PDCF y por diferentes métodos semiempíricos de química computacional, servirá de insumo importante para futuras investigaciones, considerando la carencia de información de estos datos.

RECOMENDACIONES

El estudio realizado se basó en un mecanismo de formación de dioxinas y furanos homogéneo en fase gas. Sin embargo se reconoce la importancia de evaluar el sistema en fase heterogénea, tomando en cuenta que las condiciones de operación del CCR, parecen estar orientadas a este tipo de reacción.

Se requiere evaluar el material ocluido en el catalizador gastado, así como las interacciones superficiales y con los gases de la torre de regeneración, con el fin de considerar la posibilidad de que un mecanismo catalítico en la formación de dioxinas y furanos opere en estas condiciones.

Se recomienda el desarrollo de un estudio cinético, a fin de obtener una reacción de conversión de las especies presentes y precursoras de la formación de dioxinas y furanos, considerando los tiempos de interacción o residencia en el proceso estudiado.

Las propiedades termodinámicas son un elemento importante para el estudio y entendimiento de la formación de las dioxinas y furanos. Desafortunadamente debido al gran número y toxicidad de isómeros de estos contaminantes, es difícil conseguir o disponer información termodinámica experimental. En este respecto la investigación aporta estimaciones provenientes de predicciones semiempíricas, las cuales requieren ser ampliadas a otros isómeros no estudiados (en particular para los furanos).

Se recomienda la realización de una caracterización de los gases emitidos a la salida del venteo de la unidad del CCR y la reformación catalítica de naftas, la cual ofrecerá información de gran importancia para el estudio de contaminantes como las dioxinas y furanos y la toma de decisiones acertadas desde el punto de vista de control de emisiones atmosféricas.

Finalmente, se recomienda mejorar la metodología y programas de la química computacional, en la búsqueda de soluciones eficientes a los casos complejos como los estudiados. Se plantea inicialmente incorporar al método aplicado en el estudio de multiequilibrio, un paso previo en el diseño de reacciones hipotéticas, que permitan calcular mediante la estequiometría básica (asumiendo conversiones a priori) soluciones eficientes que puedan ser empleadas posteriormente en el cálculo de la distribución de las especies en el equilibrio.

BIBLIOGRAFÍA

Anadon, A. 2000. LA seguridad en el sector primario "Contaminación de materias primas y piensos para los animales y sus consecuencias en la salud del consumidor". Ponencia presentada en Congreso de Valencia, España. Disponible en: <http://www.ceaccu.org/ponencias2.htm>. [Consultada: Julio, 2006].

Antos, G., Aitani, A. M. y Parera, J. M. (1995). Catalytic Naphtha Reforming. Marcel Dekker. Nueva York. USA.

Aris R. (1993). Ends and beginnings in the mathematical modelling of chemical engineering systems. Chemical Engineering Science. v.48, 2507.

Atkinson, R. 1987a. A Structure-activity Relationship for the Estimation of Rate Constants for the Gas-phase Reactions of OH Radicals with Organic-compounds. Int. J. Chem. Kin.:799-828.

Atkinson, R. 1987b. Estimation of OH Radical Reaction Rate Constants and atmospheric Lifetimes for Polychlorobiphenyls, Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans. Environ. Sci. Technol. 21: 305-307.

Atkinson, R. 1991. Atmospheric Lifetimes of Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. Sci. Total Env. 104: 1-33.

Babushok, V.I. y Tsang, W. (2003). Gas-phase mechanism for dioxin formation. Chemosphere (51) 1023–1029.

Baird, C. (2001). Química Ambiental. España: REVERTÉ, S.A.

Balzhiser E., Samuels M., Eliassen. J. (1974). Termodinámica Química para Ingenieros. Editorial Prentice/Hall internacional. Pag 549.

Beard., A., Naikwadi, K.P. y Karasek, F.W. (1993). Formation of Polychlorinated Dibenzofurans by Chlorination and the Novo Reactions with FeC13 in Petroleum Refining Processes. Environ.Sci. Technol. (27): 1505-1512.

Buckland, S.J. ; Ellis H.K., and Dyke, P.H. (2000). New Zealand Inventory of Dioxin Emissions to Air, Land and Water, and Reservoir Sources. Organochlorines Programme, Ministry for the Environment, Wellington, NZ, March 2000

Casanovas, J. (1996). Dioxinas y furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente. Madrid, España.

Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO) (2004) El Convenio de Estocolmo, las Emisiones de Dioxinas y Furanos y un Análisis de los Procesos de las Fundiciones Primarias de Concentrados de Cobre en Chile. Documento Técnico. [Homepage] Consultada el día 15 de enero de 2006 de la World Wide Web: <http://www.cochilco.cl/desarrollo/estudios/DIOXINAS1.pdf>.

Comisión de la Comunidades Europeas. 2006. Directiva 2006/13/CE de la Comisión de 3 de febrero de 2006. Bruselas, Bélgica.

Choudhry, G.C. and G.R.B. Webster. 1986. Photochemical Quantum Yields and Sunlight Half-life of Polychlorodibenzo-para-dioxins in Aquatic Systems. *Chemosphere* 15: 1935-40.

Decreto N° 638 sobre Calidad del aire y control de la contaminación atmosférica. GO. N° 4899 extraordinario(26 de abril de 1995). Caracas, Venezuela.

De Raas, E. L. (1986). La Industria Venezolana de los Hidrocarburos. Cap. V. Coordinación de Manufactura de PDVSA.

Di Sarli, G., Bohórquez, J. y Colina, G. (2004) Informe Técnico Post Mortem de la Parada de Mantenimiento de la Unidad de Regeneración de Catalizador del Complejo de Reformación Catalítica de Naftas de las Refinería de Cardón. INTEVEP. Los Teques, Venezuela.

Dorofeeva, O., Iorish, V. y Moiseeva, N. (1999). Thermodynamic Properties of Dibenzo-*p*-dioxin, Dibenzofuran, and Their Polychlorinated Derivatives in the Gaseous and Condensed Phases. 1. Thermodynamic Properties of Gaseous Compounds. *J. Chem. Eng. Data* (44): 516-523.

Dorofeeva, O. y Yungman, V. (2003). Enthalpies of Formation of Dibenzo-*p*-dioxin and Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins Calculated by Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A.*(107): 2848-2854.

Dulin, D., H. Drossman, and T. Mill. 1986. Products and Quantum Yields of Photolysis of Chloroaromatics in Water. *Environ. Sci. Technol.* 20:72.

Energy Institute (2004). UK Oil Refining and the Atmospheric Emission of dioxins. Londres. Octubre, 2004.

Environment Australia (1999), Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra, Australia.

Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force. (1999). Dioxins and Furans and Hexachlorobenzene. Inventory of Releases. Prepared by Environment Canada and the Federal/Provincial Task Force on Dioxins and Furans for the Federal Provincial Advisory Committee for the Canadian Environmental Protection Act (CEPA-FPAC), January 1999

EPA (2003). Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8- Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. Cap 2-5. Washington.

Eun Lee, J. y Choi, W. (2003). DFT Calculation on the Thermodynamic Properties of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxins: Intramolecular Cl-Cl Repulsion Effects and Their Thermochemical Implications. J. Phys. Chem. A. (107): 2693-2699.

Fiedler H. (1998). Thermal Formation of PCDD/PCDF - A Survey. Environ. Eng. Sci. 15/1, 49-58.

Fiedler H., Hutzinger, O and C.W. Timms (1990). Dioxins: Sources of Environmental Load and Human Exposure. Toxicol. Environ. Chem. 29, 157-234

Fuster, G. (2002). Análisis de flujos de sustancias: una herramienta aplicada a la evaluación de riesgos por dioxinas en la provincia de Tarragona. Tesis de Doctorado para la obtención del título de Doctor en Ciencias Médicas Básicas. Universitat Rovira i Virgili. Taragona, Espana. Disponible en: http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0606103-090636//1Introduccion.pdf. [Consultada: Agosto, 2006].

Gary, J. H. y Handwerk, G. E. (2001). Petroleum Refining. Cuarta Edición. Marcel Dekker. Nueva Cork. USA.

Gavilán, A y Castro, J. (2005). Dioxinas, furanos y hexaclorobenceno. Capítulo 3. Extraído el 20 de noviembre de 2005 de: <http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/447/cap3.html>.

Gordon, M. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. Chemical Engineering Journal (86): 343-368.

Griffin, R. (1986). A New Theory of Dioxin Formation in Municipal Solid Waste Combustion. Chemosphere 15, 1987-1990

Gullett, B. K., Bruce, K. R., Beach, L. O and Drago, A.M. (1992). Chemosphere. 25, 1387.

Gullett, B.K., Lemieux, P.M. y Dunn, J.E. (1994). Role of Combustion and Sorbent Parameters in Prevention of Polychlorinated Dibenzo-*p*-dioxin and Polychlorinated Dibenzofuran Formation during Waste Combustion. Environ. Sci. Technol. 28, 107-118

Hutzinger O. and Fiedler, H. (1993). From Source to Exposure: Some Open Questions. Chemosphere 27, 121-129.

Juárez, J., Villafuerte-Macias, E., Díaz, L y González Arredondo, E. (2001). Modeling and Simulation of Four Catalytic Reactors in Series for Naphtha Reforming. *Energy and fuels* (15): 887-893.

Karasek, F. W.; Dickson, L. C. (1987) *Science*, 237, 754.

Kyle. (1999). Chemical and Process Thermodynamics. Prentice Hall.

Kutz F.W., Barnes, D.G. Bretthauer, E.W. Bottimore, D.P. Greim, H. (1990). The International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF). Method for Estimating Risks Associated with Exposures to Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. *Toxicol. Environ. Chem.* 26, 99-110.

Martin, N., Viniegra, M., Zarate, R., Espinosa, G., Batina, N. (2005). Coke characterization for an industrial Pt-Sn/g-Al₂O₃ reforming catalyst. *Catalysis Today*.107-108 (2005): 719-725.

Machín, I, QB_CHEM V1.0[®],(2007) [Programa para balance de ecuaciones químicas]. Boletín de la propiedad industrial, No 45, Tomo 3, resolución 070, pag. 4, 15 de Febrero 2007. Venezuela.

Machín, I. (2006). QB_THERM V3.0[™] [Programa para cálculos termodinámicos]. Venezuela.

Machín, I., Ruetter, F., De Jesus, J.C., Rivas, G., Martinis, J., Castellano, O., Gimón, R., (2008). La Química Computacional: Herramienta Tecnológica de la Nueva PDVSA. En proceso de publicación. INTEVEP. 2008.

Manual de Operaciones de PDVSA. S.f. Manual de operación de la Unidad de Regeneración de Catalizador del Complejo de Reformación Catalítica de Naftas de la refinería de Cardón. Establecido por UOP. Caracas, Venezuela.

Mazzieri, V. (S.f) Catalizadores de reformados de naftas de Pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Electroquímica, 1-12, Argentina.

Ministerio del Poder Popular para el Ambiente. (2007). Inventario Preliminar de Contaminantes Orgánicos Persistentes- Proyecto Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo. Caracas, Venezuela.

Ministry for the Environment of New Zealand. (2006). Dioxin and Furan Emissions to Air from Secondary Metallurgical Processes in New Zealand: Volume 1 Report. [Homepage]. [Consultada: Febrero, 2006]. <http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-furan-emissions-vol-1/html/page5.html>

Milligan, M.S. and Altwicker, E.R. (1996a). Chlorophenol Reactions on Fly Ash.1. Adsorption/Desorption Equilibria and Conversion to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins. Environ. Sci. Technol (30): 225-229

Milligan, M.S. and Altwicker, E.R.(1996b). Chlorophenol Reactions on Fly Ash. 2. Equilibrium Surface Coverage and Global Kinetics. Environ. Sci. Technol (30): 230-236.

Novaro, O. and Wang, J. (2004). Deactivation by coking. In Catalytic Naphtha Reforming. Second Edition. Marcel Dekker. New York. 391-431.

Öberg, L.G; Glas, B.; Swanson, S.E.; Rappe, C and Paul, K.G. (1990). Peroxidase-Catalyzed Oxidation of Chlorophenols to Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19, 930-938

Olie, K., Addink, R. y Schoonenboom, M. (1997) Metals as Catalysts during the Formation and Decomposition of Chlorinated Dioxins and Furans in Incineration Processes. Air & Waste Manage (48): 101-105.

Pacific Air & Environment (2002). Sources of dioxins and furans in Australia: air emissions. Environment Australia's Environment Protection Group (EPG). Mayo 2002. Camberra, Australia.

Pérez, J., Espinel, J., Ocampo, A. y Londoño, C. (2001). Dioxinas en Procesos de Incineración de desechos. DYNA 134 - Nov 2001. [Versión electrónica]. Extraído el 31 Enero, 2007 de <http://www2.unalmed.edu.co/dyna2005/>

Perry R., and Green D. (1984). Perry's Chemical Engineers' Handbook. Sixth Edition, McGraw-Hill Book Company. Section 3 pag. 275.

Podoll, R.T., H.M. Jaber, and T. Mill. 1986. Tetrachlorodibenzodioxin: Rates of Volatilization and Photolysis in the Environment. Environ. Sci. Technol. 20: 40-492.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) Productos Químicos (1999). Inventarios de Dioxinas y furanos, emisiones nacionales y regionales de PCDD/PCDF. Mayo, 1999. Ginebra, Suiza.

Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) Productos Químicos (2005). Instrumental Normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Segunda edición, Febrero. Ginebra, Suiza.

Rodríguez, R. (2005). De Dioxinas y Furanos * (I) y (II). Centro Científico Tecnológico. Catálogos y artículos para la popularización de la Ciencia y la Tecnología. Santa Fe. Argentina. [Homepage] Consultada el día 15 de noviembre de 2005 de la World Wide Web: <http://www.ceride.gov.ar/divulgacion/>

Schmid, J., Elser, A. and Ströbel R.(2000). "Dangerous substances in waste - Technical report No 38," European Environment Agency, February 2000

Secretaria del Convenio Estocolmo. (2007). [On line]. Disponible http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/1st_session/EGB1_INF10_overview.pdf. [Consultada: Diciembre, 2007].

Shaub W., W. Tsang (1983): Dioxin Formation in Incinerators. Sci. Environ. Technol. 17, 721-730

Tan, P., Hurtado, I. y Neuschütz, D., Eriksson, G. (2001). Thermodynamic Modeling of PCDD/Fs Formation in Thermal Processes. Environ. Sci. Technol (35): 1867-1874.

UNEP. (2003). Formation of PCDD and PCDF – an overview. Draft. UNEP/POPS/EGB.1/INF/10. 27 Enero 2003. Ginebra, Suiza. Disponible en: http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/1st_session/EGB1_INF10_overview.pdf.

Vogg, H., Metzger, M., Stieglitz, L. (1987). Recent Findings on the Decomposition of PCDD/PCDF in Municipal Waste Incineration. Waste Manage. Res. 5, 285-294.

Vogg, H. (1991). Technische Minderungsmaßnahmen für Dioxine/Furane in Abfallverbrennungsanlagen. Organohalogen Compd.(6): 279-296.

Vogg, H. (1993). Formation Mechanisms and Technical Reduction Measures for Dioxins/ Furans in Waste Incineration Plants. In: Current Views on the Impact of Dioxins and Furans on Human Health and the Environment, Berlin, Germany, November 9-11, 1992. The Toxicology Forum, pp 459-465

Vogg, H.(1995). PCDD/PCDF und Abfallverbrennung. Organohalogen Compd.(22): 31-48.

Wagner, H.C.; Schramm, K.-W and Hutzinger O. (1990). Biogenes polychloriertes Dioxin aus Trichlorphenol. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 2, 63-65.

Páginas web consultadas:

<http://www.ccss.sa.cr/germed/gestamb/lectura3.htm>. [Consultada: Noviembre, 2005].

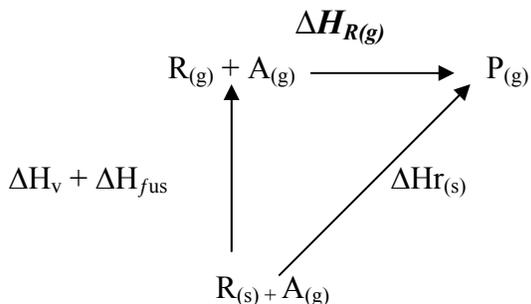
www.belt.es/noticias/2004/Diciembre/16/sw.jpg
www.biografiasyvidas.com/biografia/y/yushenko.htm
[Consultada: Febrero, 2008].

<http://www.proteccioncivil-andalucia.org/Documentos/Seveso.htm>
[Consultada: Febrero, 2006].

<http://www.ejnet.org/dioxin/catalysts.html>.
[Consultada: Junio, 2006].

ANEXOS

Anexo 1. Demostración que justifica la premisa del estudio termodinámico en fase gaseosa y bajo comportamiento de gases ideales.



$$(31) \Delta H_v + \Delta H_{fus} + \Delta H_{R(g)} - \Delta H_{R(s)} = 0$$

Al despejar (1) se obtiene:

$$(32) \Delta H_{R(s)} = \Delta H_v + \Delta H_{fus} + \Delta H_{R(g)}$$

$$(33) \Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R$$

$$(34) \Delta S_v = \frac{\Delta H_R}{T_{ebull}}$$

$$(35) \Delta S_{fus} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}}$$

$$(36) \Delta S_v + \Delta S_{fus} + \Delta S_{R(g)} - \Delta S_{R(s)} = 0$$

Al despejar (5) se obtiene:

$$(37) \Delta S_{R(s)} = \Delta S_R + \Delta S_{fus} + \Delta S_{R(g)}$$

Al sustituir (2) y (6) en la ecuación (3), se obtiene:

$$(38) \Delta G_T = [\Delta H_{R(g)} + \Delta H_v + \Delta H_{fus}] - T * [\Delta S_v + \Delta S_{fus} + \Delta S_{R(g)}]$$

$$(39) \Delta G_T = ([\Delta H_{R(g)} + \Delta H_v + \Delta H_{fus}] - T \left(\frac{\Delta H_v}{T_{ebull}} + \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}} + \Delta S_{R(g)} \right))$$

Tomando la premisa de que en la T del estudio (para el proceso) es \approx aproximado a T_{ebull} y a T_{fus} , entonces la ecuación 8 se convierte en:

$$(40) \Delta G_T = \Delta H_{R(g)} + \Delta H_v + \Delta H_{fus} - \frac{\tilde{T} \Delta H_v}{T_{\text{bull}}} - \frac{\tilde{T} \Delta H_{fus}}{T_{\text{fus}}} - T * \Delta S_{R(g)}$$

$$\Delta G_T = \Delta H_{R(g)} + \cancel{\Delta H_v} + \cancel{\Delta H_{fus}} - \cancel{\Delta H_v} - \cancel{\Delta H_{fus}} - T * \Delta S_{R(g)}$$

$\Delta G_T = \Delta H_{R(g)} - T \Delta S_{R(g)}$
--

- Se asumen las reacciones en fase gas de todos sus componentes.
- Se emplearán en el trabajo moléculas gaseosas en lugar de sólidas.
- Se asume elevadas temperaturas y una presión cercana a la atm. lo cual se comporta en el sistema como gases ideales.

Anexo 2. Matriz de datos para el modelaje de las reacciones propuestas bajo relaciones estequiométricas.

Modelo de Coque	PCDD/PCDF	Temperatura (° C)	No total de modelaje
Pireno	TCDD	T1: 480 T2: 590	8
	TCDF		
	PeCDD		
	PeCDF		
Antraceno	TCDD	T1: 480 T2: 590	8
	TCDF		
	PeCDD		
	PxCDF		
Naftaleno	TCDD	T1: 480 T2: 590	8
	TCDF		
	PeCDD		
	PeCDF		
Xileno	TCDD	T1: 480 T2: 590	8
	TCDF		
	PeCDD		
	PeCDF		
Tolueno	TCDD	T1: 480 T2: 590	8
	TCDF		
	PeCDD		
	PeCDF		

Anexo 3 Cálculos de flujos molares de los reactantes en la Sección de Regeneración del Catalizador

- **Cálculo de flujo molar de coque.**

Para el cálculo del flujo molar se tiene la ecuación:

$$\text{Flujo de coque} = \frac{\text{Flujo catalizador} * \text{carbón sobre catalizador} * PM_{\text{coque}}}{N^{\circ} \text{ átomos carbón} * PA_{\text{carbón}}} \quad (42)$$

Para la molécula de antraceno ($C_{14}H_{10}$) representativa del coque, con un valor mínimo de deposición sobre el catalizador se tiene que:

$$\text{Flujo de antraceno} = \frac{1600 \text{Kg} / h * 0.042 * 178 \text{Kg} / \text{Kmol}}{14 * 12 \text{Kg} / \text{Kmol}} = 71.2 \text{Kg} / h \quad (43)$$

Esta misma ecuación se aplica para calcular los demás flujos de coque con las otras moléculas representativas del mismo (naftaleno y pireno), para los casos mínimos y máximos de deposición sobre el catalizador.

Para determinar el flujo molar se divide el flujo másico entre el peso molecular (PM) de la molécula respectiva, obteniendo de esta manera:

$$\text{Flujo molar de coque} = \frac{\text{Flujo de coque}}{PM_{\text{coque}}} \quad (44)$$

Al sustituir los valores, se obtiene lo siguiente:

$$\text{Flujo molar de antraceno} = \frac{71.2 \text{Kg} / h}{178 \text{Kg} / \text{Kmol}} = 0.4 \text{Kmol} / h \quad (45)$$

- **Cálculo de flujo molar de Percloroetileno.**

$$\text{Flujo de } C_2Cl_4 = \frac{\text{Flujo catalizador} * \text{cantidad de cloro requerida} * PM(C_2Cl_4)}{N^\circ \text{ átomos cloro} * PA_{\text{cloro}}} \quad (46)$$

Para una cantidad mínima de cloro requerida para la regeneración del catalizador, se tiene que:

$$\text{Flujo de } C_2Cl_4 = \frac{1600Kg/h * 0.002 * 165.6Kg/Kmol}{4 * 35.4Kg/Kmol} = 3.74Kg/h \quad (47)$$

Para determinar el flujo molar se procede a utilizar la ecuación N° 79:

$$\text{Flujo molar de } C_2Cl_4 = \frac{3.74Kg/h}{165.6Kg/Kmol} = 0.023Kmol/h \quad (48)$$

Para determinar la cantidad de percloroetileno máxima, se sigue el mismo procedimiento anterior, tomando como dato la cantidad máxima de cloro requerida.

- **Cálculo de flujo molar de Oxígeno.**

Para el cálculo del flujo molar, se tomo en cuenta la siguiente la ecuación disponible en el manual de operación (MU,s.f).

$$A_T = \frac{CCR}{0.0288 * (\frac{100}{X} - 1) * (0.21 - Y)} \quad (49)$$

A_T = Aire total de combustión (pie^3/h)

X = contenido de coque sobre el catalizador (%)

CCR = flujo de catalizador (lb/h)

Y = concentración de oxígeno inyectado en la Zona de Quema.

Entonces, para el porcentaje mínimo de coque depositado sobre el catalizador se tiene que el aire total de combustión es el siguiente:

$$A_T = \frac{3520lb/h}{0.0288 * (\frac{100}{4.2} - 1) * (0.21 - 0.005)} = 26138.47 pie^3/h \quad (50)$$

Para obtener el aire total de combustión en Kg/h se aplica la siguiente ecuación:

$$A_{T1} = \frac{A_r * Densidad\ aire(480^\circ C)}{1000} \quad (51)$$

$$A_{T1} = \frac{26138.47\ pie^3 / h * 26.6g / pie^3}{1000} = 695.41Kg / h \quad (52)$$

Para obtener el número de Kmol de aire se tiene que:

$$A_{T2} = \frac{A_{T1}}{PMaire} \quad (53)$$

$$A_{T2} = \frac{695.41Kg / h}{29Kg / Kmol} = 23.98Kmol / h \quad (54)$$

Finalmente, para obtener el número de Kmol de oxígeno, se multiplica 0.21, que es el porcentaje de oxígeno contenido en el aire, por los Kmol de aire, obteniéndose como resultado.

$$O_2 = 23.98Kmol / h * 0.21 = 5.04Kmol \quad (55)$$

Este mismo procedimiento se sigue para obtener la cantidad máxima de oxígeno.

Anexo 4. Matriz de casos modelados para las condiciones del proceso de CCR establecidas por diseño en la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2 atm.

Caso	Modelo de Coque	Moles de Coque ($\times 10^3$)	Moles de Oxígeno ($\times 10^3$)	Moles de C_2Cl_4 ($\times 10^3$)	PCDD o PCDF
Caso 1	Naftaleno	Min: 0.56	Min: 5.04	Min: 0.023	TCDD
Caso 2		Min: 0.56	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max: 0.99	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 0.99	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Naftaleno	Min: 0.56	Min: 5.04	Min: 0.023	PeCDD
Caso 2		Min: 0.56	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max: 0.99	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 0.99	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Antraceno	Min: 0.4	Min: 5.04	Min: 0.023	TCDD
Caso 2		Min: 0.4	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max: 0.7	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 0.7	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Antraceno	Min: 0.4	Min: 5.04	Min: 0.023	TCDF
Caso 2		Min: 0.4	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max: 0.7	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 0.7	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Pireno	Min: 0.35	Min: 5.04	Min: 0.023	PeCDF
Caso 2		Min : 0.35	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max: 0.62	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 0.62	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Xileno	Min: 0.7	Min: 5.04	Min: 0.023	TCDD
Caso 2		Min : 0.7	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max:1.23	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 1.23	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Xileno	Min: 0.7	Min: 5.04	Min: 0.023	PeCDF
Caso 2		Min : 0.7	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max:1.23	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 1.23	Max: 9.32	Max: 0.045	
Caso 1	Tolueno	Min: 0.8	Min: 5.04	Min: 0.023	PeCDD
Caso 2		Min : 0.8	Min: 5.04	Max: 0.045	
Caso 3		Max: 1.4	Max: 9.32	Min: 0.023	
Caso 4		Max: 1.4	Max: 9.32	Max: 0.045	

Anexo 5. Matriz de casos modelados para las condiciones operacionales del proceso de CCR del CRP en Cardón, para la reacción tipo 2 propuesta, a 480 °C y presión de 2.5 atm.

Caso	Tipo de Coque	Moles de Coque ($\times 10^3$)	Moles de C_2Cl_4 ($\times 10^3$)	Moles de O_2 ($\times 10^3$)	PCDD/PCDF
Caso 1	Xileno	Max: 0.8396	Min: 0.0471	Max : 6.1795	TCDD
Caso 2		Max: 0.8396	Max: 0.0655	Max : 6.1795	
Caso 3		Min: 0.3917	Min: 0.0471	Min:3.0086	
Caso 4		Min: 0.3917	Max: 0.0655	Min:3.0086	
Caso 1		Min: 0.3917	Max: 0.0655	Min:3.0086	PeCDD
Caso 2		Max: 0.8396	Min: 0.0471	Max: 6.1795	
Caso 3		Min: 0.3917	Min: 0.0471	Min:3.0086	
Caso 4		Max: 0.8396	Max: 0.0655	Max:6.1795	
Caso 1	Tolueno	Min: 0.4476	Min: 0.0471	Min:3.0086	TCDD
Caso 2		Max: 0.9596	Min: 0.0471	Max:6.1795	
Caso 3		Min: 0.4476	Max: 0.0655	Min:3.0086	
Caso 4		Max: 0.9596	Max: 0.0655	Max:6.1795	
Caso 1	Pireno	Min: 0.1958	Min: 0.0471	Min:3.0086	PeCDD
Caso 2		Max: 0.4198	Min: 0.0471	Max:6.1795	
Caso 3		Min: 0.1958	Max: 0.0655	Min:3.0086	
Caso 4		Max: 0.4198	Max: 0.0655	Max:6.1795	
Caso 1	Antraceno	Min: 0.2238	Min: 0.0471	Min:3.0086	PeCDF
Caso 2		Max: 0.4798	Min: 0.0471	Max:6.1795	
Caso 3		Min: 0.2238	Max: 0.0655	Min:3.0086	
Caso 4		Max: 0.4798	Max: 0.0655	Max:6.1795	

Anexo 6 Cuestionario aplicado e información obtenida de Ingeniería de Procesos del Complejo Refinador Paraguaná (CRP) ubicado en Cardón, Estado Falcón.

PARÁMETROS	DATOS REPORTADOS
Tipo de Planta	Planta de Regeneración Continua de Catalizador (CCR) del Proceso de Reformación Catalítica de Naftas
Dirección	Complejo Refinador Paraguaná (CRP) ubicado en Cardón, Estado Falcón.
Contacto (Nombre, posición, teléfono y número de fax, e-mail)	Ing. Juan Bohórquez / Ing. Gelimarh Colina Ingeniería de Procesos PDVSA- CRP +58-0269-2406725/2403311 bohorquezjo@pdvsa.com / colinagi@pdvsa.com
Capacidad: Consumo de materias primas (tipo, cantidad = t/a)	Catalizador gastado de Pt-Sn/alumina <u>1600 Kg/h</u> Percloroetileno Aire 40 t/d
Capacidad: Producto final (tipo, cantidad = t/a)	Naftas vírgenes pesadas (capacidad > 30 MBD)
Tipo de proceso	Lecho fijo [No] <u>Lecho fluidizado [Si]</u>
Tipo de operación	Batch (Ej. 100 kg por batch) [No] Semi-continuo (Ej. 8 horas por día) [No] <u>Continuo (24 horas por día)</u>
Operación anual/Capacidad (por unidad)	t/h (toneladas por hora): <u>1600 Kg/h (promedio)/2043 Kg/h</u> h/d (horas por día): d/s (días por semana) t/d (toneladas por día) d/a (días por año) h/a (horas por año) t/a (toneladas por año) <u>135 Kg de catalizador/ciclo</u>
Operación anual/Capacidad (total)	t/h (toneladas por hora): <u>1600 Kg/h (promedio)/2043 Kg/h</u> h/d (horas por día) igual d/w (días por semana) t/d (toneladas por día) d/a (días por año) h/a (horas por año) t/a (toneladas por año)
Temperatura de operación/	En la zona de combustión del regenerador del catalizador, la temperatura promedio es de 460°C
Presencia y cantidad de Cloro	Percloroetileno al 99 % de pureza 7.3 a 7.8 Kg/h (por defecto) 4.8 Kg/h (valor típico)
Presencia de Metales	Catalizador Pt-Sn
Presencia de Azufre y N	Dimetilsulfuro < 0.5 ppm (trazas)
Tiempo de residencia	4-8 min por ciclo (dependiendo del flujo del catalizador)
Síntesis Química	Síntesis Homogénea: En este estudio se consideró el flujo de gases y no las posibles reacciones con la superficie del catalizador
Tecnología	UOP No posee cámara de post combustión

Tipo de Sistema de Control de la Contaminación del Aire (SCCA)	Precipitador electrostático [No] Ciclón [No] Filtro de mangas [No] Depurador húmedo [No] Depurador seco [No] Inyección de cal [No] NaOH/inyección de álcali [No] Carbón activado/inyección de coque [No] Filtro de carbón activado [No] Convertidor catalítico (SCR) [No] Extractor por corriente forzada o inducida [No] Otro (por favor especificar): Ninguno. Se realiza el venteo y liberación directo a la atmósfera de los gases.
Temperatura de los gases	A la entrada del SCCA (°C) [No aplica] A la salida del SCCA (°C) [No aplica] No se reporta temperatura de salida del venteo
Flujo de gases de salida (m³/h) (gas seco)	No se reporta la caracterización y flujo de los gases de salida. Se aproxima por balance como (30 + X t/d).

Nota: información suministrada por la planta, correspondiente al modo de operación normal (quema blanca).

Anexo 7. Cálculo del flujo de compuesto clorado requerido, en función a la cantidad de cloro contenida en el catalizador gastado.

Primero debe medirse la cantidad de cloro contenida en el catalizador gastado. Posteriormente se define la cantidad de cloro deseada en el catalizador regenerado y se hace la resta de ambos valores:

$$Cl.requerido = Cl.deseado \times Cl.contenido_{cataliz.gastado} \quad (56)$$

A partir de este valor se calcula el flujo del compuesto clorado requerido.

Anexo 8. Correcciones aplicadas a los datos obtenidos en el TPO

Se realizó la corrección a los valores obtenidos en el TPO y salida de los gases, en relación a los tiempos muertos, los cuales generan un retardo en la señal registrada.

Compuestos	Tiempo muerto	Retardo aprox. en temperatura ° C
CO	0,2 min = 12 seg	4 ° C
H ₂ O	1,4 min = 84 seg	20 ° C
CO ₂	0,2 min = 12 seg	° C
Compuestos no polares	6 seg	° C

Anexo 9. Reacciones químicas balanceadas por tipo de coque, producto y caso de simulación.

Molécula Precursora	Molécula de PCDD o PCDF	Reacción Tipo	Reacción Balanceada
Antraceno	(TCDD)	R1	$2C_{14}H_{10} + 2C_2Cl_4 + 13O_2 \rightarrow 2C_{12}H_4Cl_4O_2 + 8CO_2 + 6H_2O$ (57)
		R2	$6C_{14}H_{10} + 10C_2Cl_4 + 21O_2 \rightarrow 8C_{12}H_4Cl_4O_2 + 8HCl + 8CO_2 + 10H_2O$ (58)
	(TCDF)	R1	$1C_{14}H_{10} + 1C_2Cl_4 + 6O_2 \rightarrow 1C_{12}H_4Cl_4O + 4CO_2 + 3H_2O$ (59)
		R2	$30C_{14}H_{10} + 55C_2Cl_4 + 44O_2 \rightarrow 44C_{12}H_4Cl_4O + 44HCl + 2CO_2 + 40H_2O$ (60)
	(PeCDD)	R1	$10C_{14}H_{10} + 10C_2Cl_4 + 91O_2 \rightarrow 8C_{12}H_3Cl_5O_2 + 64CO_2 + 38H_2O$ (61)
		R2	$10C_{14}H_{10} + 21C_2Cl_4 + 39O_2 \rightarrow 14C_{12}H_3Cl_5O_2 + 14HCl + 14CO_2 + 22H_2O$ (62)
	(PeCDF)	R1	$10C_{14}H_{10} + 10C_2Cl_4 + 87O_2 \rightarrow 8C_{12}H_3Cl_5O + 64CO_2 + 38H_2O$ (63)
		R2	$10C_{14}H_{10} + 21C_2Cl_4 + 32O_2 \rightarrow 14C_{12}H_3Cl_5O + 14HCl + 14CO_2 + 22H_2O$ (64)
Pireno	(TCDD)	R1	$2C_{16}H_{10} + 2C_2Cl_4 + 17O_2 \rightarrow 2C_{12}H_4Cl_4O_2 + 12CO_2 + 6H_2O$ (65)
		R2	$42C_{16}H_{10} + 80C_2Cl_4 + 153O_2 \rightarrow 64C_{12}H_4Cl_4O_2 + 64HCl + 64CO_2 + 50H_2O$ (66)
	(TCDF)	R1	$1C_{16}H_{10} + 1C_2Cl_4 + 8O_2 \rightarrow 1C_{12}H_4Cl_4O + 6CO_2 + 3H_2O$ (67)
		R2	$90C_{16}H_{10} + 185C_2Cl_4 + 148O_2 \rightarrow 148C_{12}H_4Cl_4O + 148HCl + 34CO_2 + 80H_2O$ (68)
	(PeCDD)	R1	$10C_{16}H_{10} + 10C_2Cl_4 + 111O_2 \rightarrow 8C_{12}H_3Cl_5O_2 + 84CO_2 + 38H_2O$ (69)
		R2	$10C_{16}H_{10} + 24C_2Cl_4 + 41O_2 \rightarrow 16C_{12}H_3Cl_5O_2 + 16HCl + 16CO_2 + 18H_2O$ (70)
	(PeCDF)	R1	$10C_{16}H_{10} + 10C_2Cl_4 + 107O_2 \rightarrow 8C_{12}H_3Cl_5O + 84CO_2 + 38H_2O$ (71)
		R2	$42C_{16}H_{10} + 111C_2Cl_4 + 74O_2 \rightarrow 74C_{12}H_3Cl_5O + 74HCl + 6CO_2 + 62H_2O$ (72)
Naftaleno	(TCDD)	R1	$11C_{10}H_8 + 10C_2Cl_4 + 32O_2 \rightarrow 10C_{12}H_4Cl_4O_2 + 10CO_2 + 24H_2O$ (73)
		R2	$21C_{10}H_8 + 25C_2Cl_4 + 57O_2 \rightarrow 20C_{12}H_4Cl_4O_2 + 20HCl + 20CO_2 + 34H_2O$ (74)
	(TCDF)	R1	$11C_{10}H_8 + 10C_2Cl_4 + 27O_2 \rightarrow 10C_{12}H_4Cl_4O + 10CO_2 + 24H_2O$ (75)
		R2	$21C_{10}H_8 + 25C_2Cl_4 + 47O_2 \rightarrow 20C_{12}H_4Cl_4O + 20HCl + 20CO_2 + 34H_2O$ (76)
	(PeCDD)	R1	$5C_{10}H_8 + 5C_2Cl_4 + 23O_2 \rightarrow 4C_{12}H_3Cl_5O_2 + 12CO_2 + 14H_2O$ (77)
		R2	$2C_{10}H_8 + 3C_2Cl_4 + 6O_2 \rightarrow 2C_{12}H_3Cl_5O_2 + 2HCl + 2CO_2 + 4H_2O$ (78)
	(PeCDF)	R1	$5C_{10}H_8 + 5C_2Cl_4 + 21O_2 \rightarrow 4C_{12}H_3Cl_5O + 12CO_2 + 14H_2O$ (79)
		R2	$2C_{10}H_8 + 3C_2Cl_4 + 5O_2 \rightarrow 2C_{12}H_3Cl_5O + 2HCl + 2CO_2 + 4H_2O$ (80)
Tolueno	(TCDD)	R1	$11C_7H_8 + 7C_2Cl_4 + 29O_2 \rightarrow 7C_{12}H_4Cl_4O_2 + 7CO_2 + 30H_2O$ (81)
		R2	$6C_7H_8 + 5C_2Cl_4 + 15O_2 \rightarrow 4C_{12}H_4Cl_4O_2 + 4HCl + 4CO_2 + 14H_2O$ (82)
	(TCDF)	R1	$22C_7H_8 + 14C_2Cl_4 + 51O_2 \rightarrow 14C_{12}H_4Cl_4O + 14CO_2 + 60H_2O$ (83)
		R2	$28C_7H_8 + 45C_2Cl_4 + 44O_2 \rightarrow 22C_{12}H_4Cl_4O + 22CO_2 + 22H_2O + 92HCl$ (84)
	(PeCDD)	R1	$6C_7H_8 + 5C_2Cl_4 + 17O_2 \rightarrow 4C_{12}H_3Cl_5O_2 + 4CO_2 + 18H_2O$ (85)
		R2	$26C_7H_8 + 52C_2Cl_4 + 55O_2 \rightarrow 22C_{12}H_3Cl_5O_2 + 22CO_2 + 22H_2O + 98HCl$ (86)
	(PeCDF)	R1	$6C_7H_8 + 5C_2Cl_4 + 15O_2 \rightarrow 4C_{12}H_3Cl_5O + 4CO_2 + 18H_2O$ (87)

Molécula Precursora	Molécula de PCDD o PCDF	Reacción Tipo	Reacción Balanceada
		R2	$13C_7H_8 + 26C_2Cl_4 + 22O_2 \rightarrow 11C_{12}H_3Cl_5O + 11CO_2 + 11H_2O + 49HCl$ (88)
Xileno	(TCDD)	R1	$22 C_8H_{10} + 16 C_2Cl_4 + 71 O_2 \rightarrow 16 C_{12}H_4Cl_4O_2 + 16 CO_2 + 78 H_2O$ (89)
		R2	$28 C_8H_{10} + 57C_2Cl_4 + 65O_2 \rightarrow 26C_{12}H_4Cl_4O_2 + 26CO_2 + 26H_2O + 124HCl$ (90)
	(TCDF)	R1	$22C_8H_{10} + 16C_2Cl_4 + 63O_2 = 16C_{12}H_4Cl_4O + 16CO_2 + 78H_2O$ (91)
		R2	$28C_8H_{10} + 57C_2Cl_4 + 52O_2 = 26C_{12}H_4Cl_4O + 26CO_2 + 26H_2O + 124HCl$ (92)
	(PeCDD)	R1	$10C_8H_{10} + 10C_2Cl_4 + 31O_2 = 8C_{12}H_3Cl_5O_2 + 4CO_2 + 38H_2O$ (93)
		R2	$2C_8H_{10} + 5C_2Cl_4 + 5O_2 = 2C_{12}H_3Cl_5O_2 + 2CO_2 + 2H_2O + 10HCl$ (94)
	(PeCDF)	R1	$10C_8H_{10} + 10C_2Cl_4 + 27O_2 = 8C_{12}H_3Cl_5O + 4CO_2 + 38H_2O$ (95)
		R2	$2C_8H_{10} + 5C_2Cl_4 + 4O_2 = 2C_{12}H_3Cl_5O + 2CO_2 + 2H_2O + 10HCl$ (96)

Anexo 10.- Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) a una temperatura de 480 °C y 1 atm.

Compuestos	$\Delta H_f(T)$	$S_f(T)$	$\Delta G_f(T)$
Pireno	51.2	-85.4	111.4
Antraceno	54.4	-75.8	107.3
Naftaleno	28.7	-71.5	79.4
Percloroetileno	-0.4	-21.6	14.9
TCDD	-29.0	-98.6	41.1
TCDF	5.1	-81.9	63.1
PeCDD	-30.6	-98.4	39.3
PeCDF	2.7	-81.7	60.5
H ₂ O	-61.5	-16.9	-49.3
CO ₂	-93.3	1.9	-94.8
HCl	-23.5	-0.3	-23.3

Anexo 11.- Balances de masa para la determinación de las concentraciones de PCDD y PCDF

