

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

POTENCIAL DE GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

Presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela Por las Brs.
Betancor O., Mayerly T.
Sawaya S., Krystel
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

POTENCIAL DE GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

TUTOR ACADÉMICO: Ing. Humberto Kum

TUTORES INDUSTRIALES: Dr. Ivan Machín

Lic. Ester Monroy

Presentado ante la Ilustre Universidad

Central de Venezuela Por las Brs.

Betancor O., Mayerly T.

Sawaya S., Krystel

Para optar al Título de

Ingeniero Químico

Caracas, 2006



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería



Escuela de Ingeniería Química



Ingeniería Química
UCV

Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“POTENCIAL DE GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS”** realizado por las Bachilleres Krystel Sawaya S. y Mayerly Betancor., bajo la tutoría de: Dr Ivan Machín de INTEVEP, La Lic. Ester Monroy y del Profesor Humberto Kum., hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque constituye un trabajo pionero que da un gran aporte al conocimiento en el estudio de generación de Dioxinas y Furanos y por la elevada la calidad de su contenido.

Dado en Caracas a los trece días del mes de Noviembre de 2006

Profesor Rebeca Sanchez
Jurado

Profesor Humberto Kum
Tutor Académico

Prof. Ali Lara
Jurado

Dr. Iván Machín
Tutor Industrial



Lic. Ester Monroy
Tutor Industrial

Caracas, Noviembre, 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por las Bachilleres Mayerly T. Betancor O. y Krystel Sawaya S., titulado:

“Potencial de Generación de Dioxinas y Furanos en el Proceso de Reformación Catalítica de Naftas”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. Rebeca Sánchez
Jurado



Prof. Ali Lara
Jurado



Prof. Humberto Kum
Tutor Académico



Dr. Iván Machín
Tutor Industrial



Lic. Ester Monroy
Tutor Industrial

*Queremos dedicarle esta tesis
A nuestras madres Elsy Ortega y Bernadette Sawaya
Por su paciencia y por darnos su apoyo incondicional
No solo en este último paso para convertirnos en ingenieras
Sino a lo largo de toda nuestra carrera y de nuestras vidas.*

Sin ustedes no lo hubiésemos logrado

GRACIAS MAMÁS.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela

*Por ser nuestra casa de estudio a lo largo de todos nuestros años
De carrera.*

A nuestras madres Berna y Elsy

Por su ayuda, apoyo y comprensión durante toda la carrera.

A nuestros padres Francisco y George

Por todo su cariño, paciencia y comprensión.

A nuestro tutor académico Humberto Kum

*Por ayudarnos a superar los momentos difíciles y por ser no solo un
tutor, sino un amigo y un padre para nosotras.*

A nuestra tutora industrial Ester Monroy

*Por ser además de nuestra tutora, nuestra amiga y por su apoyo en los
momentos difíciles.*

A nuestro tutor industrial Iván Machín

*Por todos los conocimientos aportados, así como su paciencia
Y por todo el tiempo que nos dedicó.*

*A nuestras hermanas Genny Ortiz y Nataly Sawaya
por su paciencia y por ser nuestras compañeras a lo largo de nuestras
vidas.*

*A Eva y Angie Tatiana
Por todo el apoyo, cariño y comprensión.*

*A Rodrigo, Jehiro, Karen, Raque, Adriana, Natalia, Marianne, Vero,
Johan y Leonardo por su paciencia, por escucharnos y por compartir
con nosotras tanto los buenos como los malos momentos.*

*Al profesor Armando Vizcaya
Por enseñarnos que la vida te pone obstáculos, pero lo importante es
superarlos y que para ser buenas ingenieras hay que graduarse vivas.*

*A los profesores Luis García y Trino Romero
Por siempre estar pendientes del desarrollo de este Trabajo, habernos
Aportado todo sus conocimientos y por su tiempo.*

*A Giuseppe Di Sarli
Porque sin la información y los conocimientos que nos dio nos hubiera
Sido muy difícil realizar este Trabajo.*

*A todos los que de alguna u otra forma colaboraron para que
alcanzáramos tan importante meta, aunque en este momento no los
hayamos podido nombrar.*

**Betancor O., Mayerly T.
Sawaya S., Krystel**

POTENCIAL DE GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS EN EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

**Tutor Académico: Prof. Humberto Kum. Tutores Industriales: Dr. Iván Machín
y Lic. Ester Monroy. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería Escuela de
Ingeniería Química. Año 2006, 197 p.**

Palabras claves: Reformación Catalítica, Nafta, Dioxinas, Furanos, Compuestos Organoclorados.

Resumen. Las dioxinas y los furanos son sustancias químicas organocloradas, que resultan de la unión de uno o mas átomos de cloro a una estructura molecular orgánica compleja, que se caracteriza por presentar propiedades fisicoquímicas y toxicológicas similares. Una de sus características más importantes es su elevada toxicidad, razón por la cual, en los últimos años estos contaminantes han provocado una profunda preocupación pública por sus diversas y muy serias consecuencias sobre el ambiente, y la salud humana. En este sentido, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y el Comité Intergubernamental de Negociación (CIN), impulsaron la negociación de un instrumento jurídicamente vinculante: el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), donde se incluye a una docena de compuestos organoclorados conocidos como "docena sucia", entre los cuales se encuentran las dioxinas y los furanos. Este Convenio fue firmado el 23 de mayo de 2001 por 92 países, incluida la República Bolivariana de Venezuela, el cual establece obligaciones de reducción y eliminación de COP para los países firmantes.

En la industria del petróleo, ha sido identificada una fuente de generación de dioxinas y furanos, por un estudio realizado a escala de laboratorio en el año de 1993 por Beard, en el cual encontró trazas de estos contaminantes, específicamente en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, el cual se encarga de convertir moléculas parafínicas lineales, en ramificadas y aromáticas con el fin de mejorar la calidad en cuanto al octanaje de la nafta pesada, para ser mezclada en gasolinas de motor de gran rendimiento.

Considerando que la principal actividad económica de Venezuela es el negocio petrolero, surge el interés de una investigación macro correspondiente a una

tesis de maestría en Ingeniería Ambiental de la Universidad Católica Andrés Bello, auspiciada por la industria petrolera (INTEVEP) y de la cual forma parte este Trabajo Especial de Grado, en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, cuyo objetivo principal es determinar la potencial formación de dioxinas y furanos, desde el punto de vista termodinámico, empleando información de este proceso en una refinería venezolana y el uso de simuladores destinados para tal fin.

Para cumplir este objetivo, en primer lugar se procedió a realizar un análisis comparativo entre el proceso de Incineración de Desechos Sólidos Municipales y el de Reformación Catalítica de Naftas, con el fin de identificar los parámetros críticos y la sección con mayor potencial de formación de PCDD y PCDF en este último. Luego, se propusieron reacciones químicas y variables de simulación del proceso de Reformación de Naftas que pudieran conducir a la formación de PCDD y PCDF, para lo cual se calcularon las propiedades termodinámicas de las dioxinas y furanos por medio de programas de química cuántica, cuyos datos son de gran interés a nivel mundial, puesto que no se cuenta con suficiente data disponible de los mismos. Posteriormente se simuló las reacciones químicas propuestas por medio del programa QB_Chem V1.0, para determinar la espontaneidad de las mismas, así como la distribución de productos en el proceso, asumiendo que el mismo está bajo un control termodinámico.

Luego de la ejecución de todos y cada uno de los pasos de la metodología propuesta en este Trabajo Especial de Grado, el primer resultado fue que la sección con mayor potencial de generación de dioxinas y furanos en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas es la Regeneración del Catalizador, luego se verificó que el programa de química cuántica Parametrized Model 3 (PM3) proporciona unos datos confiables de propiedades termodinámicas para las dioxinas y los furanos. Posteriormente, se estableció que las reacciones químicas propuestas son espontáneas, no obstante, las PCDD y los PCDF no se forman desde el punto de vista termodinámico a las condiciones de diseño de la planta, debido a la cantidad de percloroetileno que se agrega al proceso, la cual fue identificada como el factor limitante para la formación de los mismos.

Finalmente, las principales recomendaciones que se hacen para futuros trabajos en esta línea de investigación son las siguientes: realizar pruebas de caracterización del coque depositado sobre el catalizador de la Refinería de CRP, con el fin de obtener un modelo más representativo de la molécula del coque reactivo en las reacciones propuestas, realizar las simulaciones utilizando los datos reales de operación de la planta de Reformación Catalítica de Naftas, de CRP, puesto que los resultados están directamente asociados a la concentración inicial de los reactivos, las cuales son condiciones de operación del proceso. De ser factible la formación de dioxinas y furanos a las condiciones de operación de la planta, es conveniente realizar la investigación considerando la **síntesis de novo** como un mecanismo de formación, para lo cual se requiere la evaluación cinética del proceso a fin de proponer un mecanismo de reacción que conduzca a la formación de PCDD y PCDF por esta vía.

ÍNDICE GENERAL

CONTENIDO	Pág.
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABLAS.....	xviii
Planteamiento del Problema.....	1
Objetivos	5
Objetivo General	5
Objetivos Específicos.....	5
Capítulo I.....	7
Revisión Bibliográfica	7
I. Dioxinas y Furanos	7
I.1. Propiedades fisicoquímicas.....	9
I.2. Características toxicológicas de los pcdd y pcdf.....	12
factores de tetraequivalencia (TEF) y de cantidad de tetraequivalentes tóxicos (TEQ) de la 2,3,7,8-TCDD	14
I.3. Exposición humana a los PCDD y PCDF	16
I.4. Efectos tóxicos de las dioxinas y los furanos	18
I.5. Comportamiento, dinámica y distribución ambiental.	23
I.5.1. Procesos ambientales de transporte y transformación	24
I.5.1.1. Procesos de transporte.....	24
I.5.1.2. Procesos de transformación	26
I.5.2. Distribución final en el medio ambiente	27

I.5.2.1.	Aire.....	27
I.5.2.2.	Suelo.....	28
I.5.2.3.	Agua.....	28
I.6.	Química de la formación de PCDD y PCDF.....	30
I.6.1.	Mecanismos de formación.....	31
I.6.1.1.	Mecanismos de precursores clorados.....	35
I.6.1.2.	Síntesis de novo.....	37
I.6.2.	Parámetros que influyen en la formación de PCDD y PCDF.....	39
I.6.2.1.	La temperatura.....	40
I.6.2.2.	Tiempo de residencia.....	43
I.6.2.3.	Precursores.....	43
I.6.2.4.	Relación azufre/cloro.....	43
I.6.2.5.	Especies cloradas.....	44
I.6.2.6.	Oxígeno o relación aire/combustible.....	46
I.6.2.7.	Presencia de metales.....	47
I.6.2.8.	Fuentes de carbón.....	47
I.6.2.9.	Depósitos y otros parámetros.....	48
II.	Fuentes de generación de dioxinas y furanos.....	50
II.1.	Principales fuentes de producción de PCDD y PCDF.....	50
II.2.	Proceso de incineración.....	55
II.2.1.	Tipos de incineradores.....	56
II.2.2.	Etapas del proceso de combustión.....	60
II.3.	Reformación Catalítica de Naftas.....	61
II.3.1.	Proceso de Reformación Catalítica de Naftas.....	62
II.3.1.1.	Pretratamiento de la alimentación.....	69
II.3.1.2.	Sección de reacción.....	70
II.3.1.3.	Separación y estabilización del producto.....	73
II.3.2.	Tecnologías de Reformación Catalítica.....	73

II.3.3. Proceso de Reformación en modo CCR (Continuous Catalytic Reforming).....	80
III. Regeneración del catalizador en el proceso continuo de Reformación Catalítica de Naftas (CCR).....	83
III.1. Química de la deposición del carbón sobre catalizadores de reformación	84
III.2. Regeneración de catalizadores de reformación coquificados	86
III.2.1. Combustión del coque por quema controlada con aire.	87
III.2.2. Rejuvenecimiento del catalizador	88
III.2.2.1. Redispersión.....	88
III.2.2.2. Reducción.....	89
III.2.2.3. Sulfuración	90
III.3. Descripción de la sección de regeneración de la unidad CCR del Centro de Refinación de Paraguaná (CRP).....	90
III.3.1. Descripción del equipo.....	91
III.3.1.1. Torre de regeneración	91
III.3.1.2. Tolla de cierre (reducción)	94
III.3.2. Descripción de las etapas del proceso global de regeneración.	94
III.3.2.1. Zona de Quema	95
III.3.2.2. Zona de Cloración	96
III.3.2.3. Zona de Secado	97
III.3.2.4. Zona de Reducción.....	99
III.3.3. Modos de operación	100
III.3.3.1. Quema blanca.....	100
III.3.3.2. Quema negra	101
Capítulo II	103
Metodología	103
Capítulo III.....	112

Análisis y discusión de resultados.....	112
I. Análisis comparativo entre el proceso de Incineración de Desechos Municipales y el proceso de Reformación Catalítica de Naftas	112
I.1. Vías de formación	119
I.1.1 Formación desde precursores.....	120
I.1.2 Formación a partir de la síntesis de novo.....	121
I.2. Comparación de equipos.....	123
I.3. Otros parámetros	126
I.3.1. Tiempo de residencia	126
I.3.2. Presencia de catalizadores.....	127
I.3.3. Rol de los precursores	127
I.3.4. Relación azufre /cloro	128
II. Establecimiento de las reacciones químicas y variables de proceso en estudio...	129
II.1. Premisas para el establecimiento y simulación de reacciones químicas...	130
II.2. Análisis de los modos de operación y variables del proceso	132
II.2.1. Modos de operación	132
II.2.2. Variables del proceso	134
II.3. Molécula de coque	140
II.4. Reacciones químicas propuestas (PCDD y PCDF).....	143
III. Simulación de las reacciones químicas	146
III.1. Especificación de las propiedades termodinámicas	146
III.2. Rango de las variables de simulación	156
III.3. Espontaneidad de las reacciones químicas propuestas, desde el punto de vista termodinámico (ΔGr).....	158
III.3.1. Balance de las reacciones químicas	159
III.3.2. Cambio de energías libres de reacción (ΔGr) de las reacciones químicas propuestas.....	160

III.4. Distribución de productos en la sección de regeneración del catalizador del proceso de Reformación Catalítica de Naftas	167
Conclusiones	177
Recomendaciones.....	180
Bibliografía	181
Apéndices.....	187
Apéndice [1]. Balanceo de reacciones químicas para el furano TCDF y la dioxina PxCDD.....	187
1.1. Furano TCDF	187
1.2. Dioxina PxCDD	188
Apéndice [2]. Cálculos de flujos molares de los reactantes en la sección de regeneración del catalizador.....	189
2.1. Cálculo de flujo molar de coque.	189
2.2. Cálculo de flujo molar de percloroetileno.....	190
2.3. Cálculo de flujo molar de oxígeno.....	190
Apéndice [3]. Reportes de las simulaciones realizadas en el programa QB_Therm V1.0, para la distribución de productos.	192
3.1. Reporte de los productos obtenidos para la dioxina TCDD para el caso máx-máx.....	192
3.2. Reporte de los productos obtenidos para el furano TCDF para el caso máx-máx.....	194

ÍNDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pág.
Figura N° 1: Estructura básica de las dioxinas y de los furanos.....	8
Figura N° 2: Sustituciones de cloro en posiciones α y β	13
Figura N° 3: Estructura de la dioxina 2, 3, 7, 8 TCDD.....	13
Figura N° 4: Estructura del furano 2, 3, 4, 7, 8 PeCDF.....	14
Figura N° 5: Ejemplos de mutaciones en animales ocasionadas por PCDD y PCDF.....	19
Figura N° 6: Cloracné y Alteraciones de la piel.....	20
Figura N° 7: Efectos del gas naranja.....	21
Figura N° 8: Efectos del atentado contra Viktor Yushchenko.....	21
Figura N° 9: Bioacumulación de los PCDD y PCDF.....	26
Figura N° 10: Distribución final de las PCDD y PCDF en el medio.....	29
Figura N° 11: Esquema de los mecanismos de formación de los PCDD/PCDF en los procesos de combustión.....	32
Figura N° 12: Esquema de reacciones químicas que conducen a la formación de dioxinas y furanos en procesos de combustión.....	34
Figura N° 13: Esquema general del mecanismo de formación de PCDD/PCDF vía la síntesis de novo.....	38
Figura N° 14: Mecanismos de formación de PCDD y PCDF en función de la temperatura.....	41
Figura N° 15: Dependencia de la temperatura en la formación de Cl ₈ DD Cl ₄ DD Cl ₅ DF Cl ₄ DF sobre las cenizas volantes.....	42
Figura N° 16: Dependencia de la temperatura en la formación de PCDD y PCDF.....	42

Figura N° 17: Detalles del lecho fluidizado circulante MWC construido recientemente en Robbins IL, USA para la combustión de los desechos derivados del combustible.....	58
Figura N° 18: Transformación de las moléculas que intervienen en el proceso de reformación catalítica de naftas.....	64
Figura N° 19: Diagrama de flujo del Proceso de Reformación Semiregenerativo.....	75
Figura N° 20: Diagrama de flujo del Proceso de Reformación Cíclico.....	77
Figura N° 21: Diagrama de flujo del proceso UOP, con regeneración continua del catalizador.....	79
Figura N° 22: Torre de Regeneración.....	92
Figura N° 23: Torre de Regeneración - Zona de Quema.....	95
Figura N° 24: Torre de Regeneración - Zona de Cloración.....	97
Figura N° 25: Torre de Regeneración - Zona de Secado.....	98
Figura N° 26: Torre de Regeneración - Zona de Reducción.....	99
Figura N° 27: Etapas y Secuencia de la Investigación.....	104
Figura N° 28: Identificación de parámetros críticos y de la sección con mayor potencial de formación a través de la comparación de procesos.....	106
Figura N° 29: Esquema para establecer reacciones químicas y variables de proceso.....	107
Figura N° 30: Etapas de estrategia para la simulación de las reacciones químicas.....	109
Figura N° 31: Zonas presentes en los combustores.....	114
Figura N° 32. Molécula de pireno.....	141
Figura N° 33. Estudio cromatográfico de una muestra de coque depositada sobre el catalizador de una unidad de Reformación Catalítica de Naftas.....	142

Figura N° 34. ΔH_f para los diferentes congéneres de dioxinas, calculadas por diferentes métodos computacionales.....	151
Figura N° 35. Comparación de las entalpías de formación para los isómeros de PCDD., calculados por DFT, PM3 y GAM.....	155

ÍNDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pág.
Tabla N° 1: Homólogos e isómeros de las PCDD y PCDF.....	8
Tabla N° 2: Propiedades físico-químicas de las PCDD y PCDF.....	9
Tabla N° 3: Factores Internacionales de Equivalencia de Toxicidad (FET-I) para Dioxinas y Furanos.....	16
Tabla N° 4: Síntomas y signos comunes asociados con la exposición humana a las Dioxinas y Furanos.....	22
Tabla N° 5: Principales Categorías de Fuentes de Liberación de PCDD y PCDF.....	51
Tabla N° 6: Aromáticos y Olefinas en la Gasolina.....	65
Tabla N° 7: Entalpías de formación de dioxinas y furanos, calculadas por varios métodos computacionales.....	148
Tabla N° 8: Propiedades termodinámicas de la dioxina TCDD, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.....	153
Tabla N° 9: Propiedades termodinámicas del furano TCDF, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.....	153
Tabla N° 10: Propiedades termodinámicas de la dioxina PxCDD, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.....	154
Tabla N° 11: Propiedades termodinámicas del furano PxCDF, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.....	154
Tabla N° 12: Datos de diseño de reactantes en la Sección de Regeneración, de la planta de CRP.....	157
Tabla N° 13: Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) y energías libres de formación ($\Delta G_f(T)$) de cada compuesto, a una temperatura de $T=480\text{ }^\circ\text{C}$	161

Tabla N° 14: Cambio de energías libres de reacción (ΔG_r) para las reacciones propuestas de generación de la TCDD (por molécula de coque).....	163
Tabla N° 15: Cambio de energías libres de reacción (ΔG_r) para las reacciones propuestas de generación de la TCDF (por molécula de coque).....	164
Tabla N° 16: Cambio de energías libres de reacción (ΔG) para las reacciones propuestas de generación de la PxCDD (por molécula de coque).....	165
Tabla N° 17: Cambio de energías libres de reacción (ΔG) para las reacciones propuestas de generación de la PxCDF. (por molécula de coque).....	166
Tabla N° 18: Moles reactantes para la formación de la TCDD y la PxCDD con sus respectivos casos de simulación.....	169
Tabla N° 19: Moles reactantes para la formación del TCDF con sus respectivos casos de simulación.....	169
Tabla N° 20. Moles reactantes para la formación del PxCDF con sus respectivos casos de simulación.....	170
Tabla N° 21: Fracciones molares de los productos de TCDD y PxCDD.....	171
Tabla N° 22: Fracciones molares de los productos de TCDF.....	171
Tabla N° 23: Fracciones molares de los productos de PxCDF.....	172
Tabla N° 24: Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación (máx-máx) y con el antraceno.....	173
Tabla N° 25: Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación (máx-máx) y con el naftaleno.....	174
Tabla N° 26: Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación (máx-máx) y con el pireno.....	174
Tabla N° 27: Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación, y con el aumento de número de moles de C ₂ Cl ₄	175

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Las policlorodibenzo para-dioxinas (PCDD) y los policlorodibenzofuranos (PCDF) son una familia de sustancias químicas organocloradas denominadas comúnmente dioxinas y furanos, que resultan de la unión de uno o mas átomos de cloro a una estructura molecular orgánica compleja, que se caracteriza por presentar propiedades fisicoquímicas y toxicológicas similares.

Una de sus características más importantes es su elevada toxicidad, razón por la cual, en los últimos años estos contaminantes han provocado una profunda preocupación pública por sus diversas y muy serias consecuencias sobre el ambiente, y la salud humana. En particular, los efectos tóxicos sobre el ser humano son numerosos, se consideran cancerígenos, y en dosis inferiores a las asociadas con cáncer, se pueden destacar, alteraciones en los sistemas inmunitario, reproductor y endocrino.

Un acontecimiento histórico que se puede destacar es el accidente ocurrido en 1976, en una planta de fabricación de tricloroetano, próxima a la localidad italiana de Seveso, que liberó al ambiente miles de gramos de dioxinas. Trece años después del accidente que mató a 73.000 animales domésticos y obligó a la evacuación de 700 personas, se habían documentado aumentos en la frecuencia de cáncer en la sangre y en el sistema linfático entre la población afectada, razón por la cual aumentó el interés por el estudio de estas sustancias. (Página web: Tdx, 2006).

La suma de las características anteriormente descritas motivó a la comunidad internacional a tomar acciones de alcance global. En este sentido, el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y el Comité Intergubernamental de Negociación (CIN), impulsaron la negociación de un instrumento jurídicamente vinculante: el Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes

(COP) (Comisión de Medio Ambiente, s.f.), donde se incluye a una docena de compuestos organoclorados conocidos como "docena sucia", entre los cuales se encuentran las dioxinas y los furanos.

Este Convenio fue firmado el 23 de mayo de 2001 por 92 países, incluida la Republica Bolivariana de Venezuela, el cual establece obligaciones de reducción y eliminación de COP para los países firmantes. Para ello, el paso inicial consiste en realizar investigaciones para identificar fuentes desconocidas y sospechosas de generación de dioxinas y furanos, y realizar un seguimiento de las fuentes ya conocidas, con la finalidad de controlarlas y finalmente poder alcanzar el vertido cero de futuras emisiones. (Comisión de Medio Ambiente, s.f.; Página web: Pops, 2006).

Una de las razones por las cuales las dioxinas y furanos se les considera COP, se debe a que son muy estables, lo cual les permite permanecer en el agua, el aire y el suelo por muchos años, resistiendo los procesos naturales de degradación física y química. Adicionalmente, como no son comunes en la naturaleza, el cuerpo humano no ha desarrollado mecanismos para metabolizarlas y destoxificarse de manera efectiva, por lo tanto, se consideran resistentes a la degradación biológica. Finalmente, por ser sustancias lipofílicas (solubles en grasas), tienden a bioacumularse, permaneciendo en el ambiente y migrando a los tejidos de los seres vivos.

Es importante enfatizar que las dioxinas y los furanos no son sintetizados de forma voluntaria o intencional, puesto que hasta los momentos no se les conoce ningún uso, más bien se generan de forma no intencional o no deseada, a partir de diversos procesos químicos como la producción de plaguicidas, plásticos, disolventes y refrigerantes; actividades y procesos de combustión incompleta como la quema de desechos sólidos; y procesos térmicos entre los que se incluyen la incineración de desechos, la producción de metales y la industria petrolera. (Página web: Tdx, 2006).

Dentro de la industria petrolera, particularmente en el área de refinación de crudo, existen numerosos procesos químicos y térmicos que pudieran tener potencial formación de dioxinas y furanos. Un estudio que permitió identificar una fuente importante en esta área, fue la investigación realizada en 1993 por Beard, evaluando particularmente el proceso de reformación catalítica de naftas.

Esta investigación se realizó a escala de laboratorio, haciendo uso de un dispositivo en el cual se representaron las condiciones y pasos del proceso de regeneración del catalizador utilizado durante la reformación catalítica de naftas, pero en el mismo no se contó con datos reales de una refinería. Por ejemplo, los compuestos clorados utilizados incluían al Cl_2 y al HCl , los cuales no corresponden con los compuestos utilizados en la sección de regeneración del catalizador de algunas unidades comerciales en modo continuo. Como resultado de sus experimentos, Beard no logró identificar dioxinas y furanos en la sección de reacción del proceso de reformación de naftas, mientras que en la sección de regeneración del catalizador, en ciertos casos sí observaron trazas de los mismos.

El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) agrupó en un instrumental normalizado a nivel mundial las fuentes generadoras de estos contaminantes, identificadas hasta el momento, incluyendo y señalando a la industria petrolera como una de ellas, tomando como base el estudio de Beard.

Por otra parte, en Venezuela no se disponen de las facilidades ni de la tecnologías apropiadas y necesarias para la manipulación y la realización de estudios que involucren PCDD y PCDF, por lo que cualquier estudio de los mismos se debe basar en estrategias de análisis alternativos al experimental, ya que, debido a la alta toxicidad de los contaminantes en estudio, su medición es sumamente riesgosa y los costos de muestreo son muy elevados, lo cual constituye un gran obstáculo para estudiar su formación.

A escala nacional, se dispone de una evaluación preliminar de las principales fuentes generadoras de dioxinas y furanos, llevada a cabo por el Ministerio del Ambiente, bajo la orientación del PNUMA y la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. Sin embargo en la actividad petrolera no se disponen de datos asociados para la estimación de la liberación de las PCDD/PCDF.

Considerando que el negocio petrolero es la principal actividad económica de Venezuela, surge el interés de una investigación macro, en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, cuyo objetivo principal es determinar la potencial formación de dioxinas y furanos, desde el punto de vista termodinámico, empleando información de este proceso en una refinería venezolana y el uso de simuladores destinados para tal fin.

En este sentido este Trabajo Especial de Grado forma parte de la investigación macro, correspondiente a una tesis de maestría en Ingeniería Ambiental de la Universidad Católica Andrés Bello, auspiciada por la industria petrolera (INTEVEP) a fin de presentar resultados e insumos bases para verificar o descartar la formación de estos contaminantes en el proceso citado. Los resultados de esta investigación, permitieron obtener una buena aproximación de lo que ocurre en el proceso y plantear las condiciones críticas de potencial formación de dioxinas y furanos, con la finalidad de adoptar un principio precautorio y contribuir a cambiar el modelo convencional de regulación y control, por una política preventiva que busque eliminar en lo posible, las fuentes de generación de estos contaminantes y promueva formas de producción más limpia.

OBJETIVOS

Objetivo General

Establecer, desde el punto de vista termodinámico, la potencial formación de las Dioxinas y los Furanos, en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas.

Objetivos Específicos

- Estudiar las condiciones bajo las cuales se forman las dioxinas y los furanos a nivel industrial, y establecer las principales variables que influyen en su formación.
- Identificar las fuentes o procesos de generación de dioxinas y furanos más importantes y reconocidas a nivel mundial, con la finalidad de seleccionar aquella que pudiera ofrecer mayor información cualitativa y cuantitativa acerca de la formación de estos contaminantes.
- Analizar en profundidad el proceso de Reformación Catalítica de Naftas y evaluar las condiciones operacionales y las variables del proceso, en las secciones que pudieran presentar potencial para la formación de dioxinas y furanos.
- Comparar la fuente o el proceso seleccionado con el de Reformación de Naftas, a fin de establecer analogías entre ambos, e identificar la sección o secciones, así como las condiciones y factores críticos presentes en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, que pudieran redundar en la potencial formación de dioxinas y furanos.

- Evaluar las reacciones químicas y condiciones establecidas en el proceso de reformación de naftas y proponer aquellas que pudieran dar origen a la formación de las dioxinas y los furanos que serán estudiadas.

- Simular las reacciones químicas propuestas, bajo las condiciones del proceso de reformación catalítica de naftas, con la finalidad de confirmar o descartar la formación de dioxinas y furanos desde el punto de vista termodinámico.

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I. DIOXINAS Y FURANOS

El término “dioxina” se utiliza a menudo en forma genérica para denominar una familia de compuestos organoclorados conocidos químicamente como policlorodibenzo – para – dioxina (PCDD) y policlorodibenzofuranos (PCDF) (Página web: Cochilco, 2006). Dicha familia agrupa un total de 210 especies diferentes, extremadamente estables, de estructura y propiedades físicas y químicas, similares entre sí, pero que difieren en la cantidad de átomos de cloro y en la posición de los mismos en la molécula. (Energy Institute, 2004; Páginas web: Arcride 1, 2005, Cochilco, 2006).

Las dioxinas están constituidas por dos anillos aromáticos unidos a través de dos átomos de oxígeno, mientras que en los furanos la unión de los dos anillos bencénicos es mediante una estructura anular formada por un átomo de oxígeno y cuatro de carbono (Baird, 2001), como se puede observar en la figura N° 1. Dichas uniones confieren, en ambos casos, una configuración planar (Casanovas, 1996), es decir, los átomos de carbono, oxígeno, hidrógeno y cloro se encuentran en un mismo plano.

Los números que se incluyen en la figura N° 1 representan las distintas posiciones en las que se pueden encontrar sustituidos los átomos de cloro en los anillos bencénicos, las cuales pueden variar entre 1 y 8, dando lugar a diferentes congéneres u homólogos de dioxinas y furanos (por ejemplo: monoclorados, diclorados, triclorados, etc). Al mismo tiempo, para un mismo grupo de congéneres (igual número de cloros sustituidos) las distintas posiciones relativas de los átomos de

cloro permiten obtener un significativo número de combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponderá a un isómero con distintas propiedades tanto físicas, químicas como toxicológicas (Casanovas, 1996; Página web: Cochilco, 2006).

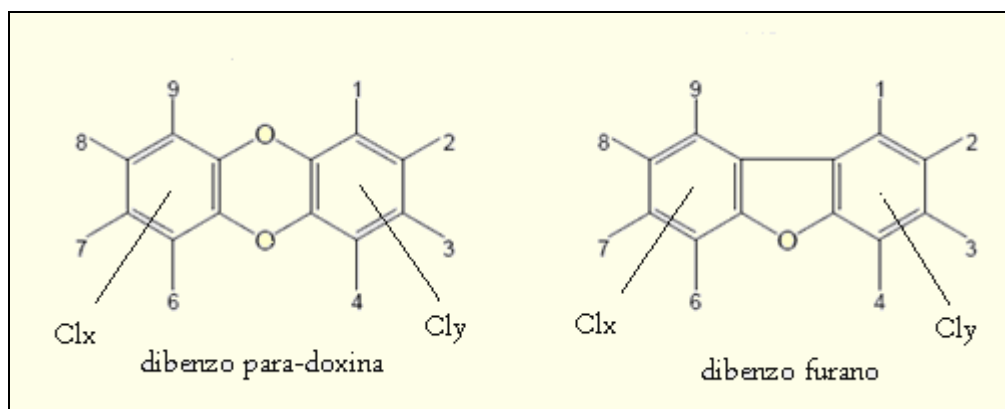


Figura N° 1. Estructura básica de las dioxinas y de los furanos (Pacific & Environment, 2002)

En total, el número de isómeros posibles es de 75 para las dioxinas y de 135 para los furanos (ob.cit.). En la tabla N° 1 se presenta un listado de los diferentes congéneres y el número de isómeros correspondientes a cada uno.

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

Congénere (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

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

Congénere (abreviación PCDD/PCDF)	Número de Isómeros	
	PCDD	PCDF
Hexacloradas (Hx-CDD/CDF)	10	16
Heptacloradas (Hp-CDD/CDF)	2	4
Octacloradas (O-CDD/OCDF)	1	1
TOTAL	75	135

I.1. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

Dada la similitud estructural entre las PCDD y los PCDF, ambos tipos de compuestos presentan también propiedades fisicoquímicas análogas, dentro de las cuales se pueden destacar para cada grupo de congéneres, las que se listan en la tabla N° 2:

**Tabla N° 2. Propiedades físico-químicas de las PCDD y PCDF
(Gordon, 2002)**

Grupo	Peso molecular	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}

Tabla N° 2. Propiedades físico-químicas de las PCDD y PCDF (cont.)

(Gordon, 2002)

Grupo	Peso molecular	Presión de vapor (mm Hg a 25 °C)	Log Kow	Solubilidad (mg/L a 25 °C)
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}

Las PCDD y los PCDF bajo condiciones estándar, son sólidos orgánicos cristalinos de color blanco y presentan valores de presión de vapor muy bajos (Casanovas, 1996; Gordon, 2002). En la tabla N° 2 se puede observar, que a medida que aumenta el peso molecular, la presión de vapor disminuye, por lo cual tienen menor posibilidad de pasar al estado gaseoso, lo que equivale a decir que son menos volátiles y por ende más estables.

El coeficiente de partición octanol-agua (K_{ow}) es un índice indicativo del carácter lipofílico de las sustancias. Para las moléculas de PCDD y PCDF el K_{ow} es de los más elevados entre todos los contaminantes orgánicos y se incrementa con el grado de cloración de la molécula, encontrándose entre los rangos de 6,2 y 8.8 como se puede observar en la tabla N° 2.

Esta característica explica que las dioxinas y los furanos, una vez que han sido emitidos al medio, 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, razón por la cual dichos contaminantes se consideran bioacumulables y se biomagnifican, esto significa que aumentan su concentración progresivamente a lo largo de las cadenas alimenticias (Casanovas, 1996; Páginas web: Laneta, 2005, Tdx, 2006).

La solubilidad de estos compuestos en agua es extremadamente baja, casi cero, siendo la de los furanos un poco mayor que la de las dioxinas, y decrece con el aumento de la cantidad de átomos de cloro presentes en la molécula (Olie, Addink y Schoonenboom, s.f.; Pacific Air & Environment, 2002; Página web: Tdx, 2006), es por ello que difícilmente se encuentran disueltos en agua, mas bien, se pueden encontrar en cantidades elevadas adsorbidos en las partículas en suspensión, más que en el agua propiamente (Casanovas, 1996).

Son muy estables térmicamente, y sólo se descomponen a temperaturas elevadas. Así por ejemplo, la 2,3,7,8 TCDD solo se descompone a temperaturas por encima de los 750°C (Página web: Cochilco, 2006). Adicionalmente, presentan puntos de fusión elevados también, que varían desde 85 °C para los congéneres menos clorados, hasta los 330 °C, para los más clorados.

Esta elevada estabilidad térmica, de las dioxinas y los furanos, anormalmente alta para tratarse de compuestos orgánicos, es la razón por la cual su destrucción se dificulta en los procesos de combustión y su formación se ve favorecida en procesos térmicos donde intervienen compuestos clorados (ob.cit.).

Otra característica de estos contaminantes, que es importante destacar, es que se les puede considerar altamente inertes químicamente, aunque se ha reportado, en diversas investigaciones, que en condiciones severas pueden presentar reacciones de sustitución. Además, son extremadamente resistentes a la oxidación química y a la hidrólisis (Casanovas, 1996).

Adicionalmente, la notable estabilidad química de los PCDD y PCDF frente a otros compuestos fuertemente oxidantes, reductores, ácidos, básicos y agentes biológicos explica que puedan viajar grandes distancias siendo arrastrados por las corrientes atmosféricas, de aguas marinas o de agua dulce, sin modificar su estructura química, lo que equivale a decir que son difícilmente biodegradables y metabolizables y por lo tanto son contaminantes persistentes. (Energy Institute, 2004; Olie y otros, s.f.; Páginas web: Laneta, 2005, Tdx, 2006).

I.2. CARACTERÍSTICAS TOXICOLÓGICAS DE LOS PCDD Y PCDF

Se ha comprobado que la toxicidad de un PCDD o de un PCDF varía no solo en función del grado de cloración, sino que también por la posición de los átomos de cloro en la molécula, es decir, del isómero correspondiente, como ya ha sido expresado con anterioridad. 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 puede observar en la figura N° 2 (Baird, 2001).

Se ha reportado en la bibliografía (ob.cit.) que las dioxinas que tienen tres o cuatro átomos de cloro sustituidos en la posición β y pocos en posición α son las más tóxicas. La configuración molecular y la facilidad de ingreso al organismo que interviene, le confiere una elevada toxicidad a los isómeros que presentan dichas sustituciones, tal y como se ha reportado en algunos estudios toxicológicos con animales. Dichos estudios han demostrado que los isómeros más tóxicos son precisamente aquellos que tienen ocupadas simultáneamente las posiciones 2, 3, 7 y 8, correspondientes a sustituciones β (Casanovas, 1996).

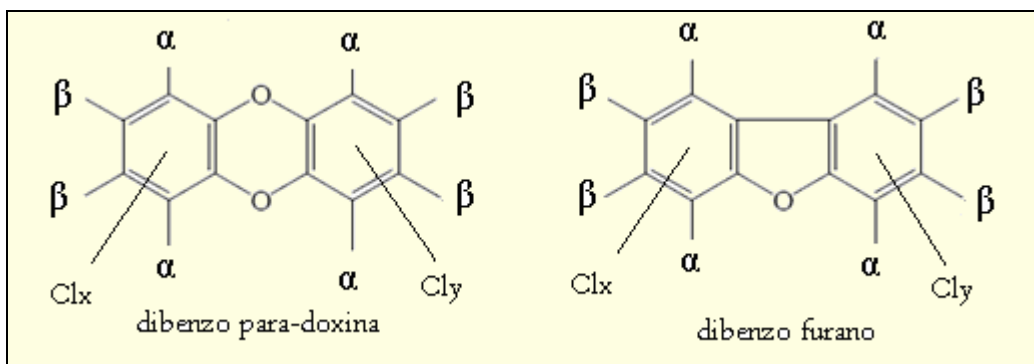


Figura N° 2. Sustituciones de cloro en posiciones α y β
(Casanovas, 1996)

Un ejemplo de ello es la dioxina reconocida como la más tóxica, la 2,3,7,8 tetraclorodibenzo – p – dioxina (TCDD), ya que tiene el número máximo (cuatro) átomos de cloro en posición β y ninguno en posición α . Su fórmula empírica es $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$ (Baird, 2001; Página web: Acride 2, 2005) y su estructura molecular se ilustra figura N° 3.

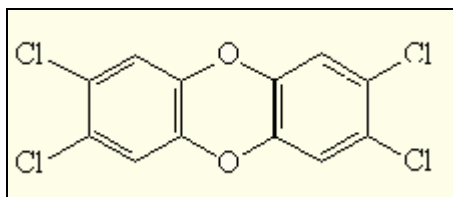


Figura N° 3. Estructura de la dioxina 2, 3, 7, 8 TCDD (Página web: Ccss, 2005)

Por el contrario, la dioxina completamente clorada, la octaclorodibenzo p-dioxina (OCDD), tiene 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 tan profundamente como la de las dioxinas, en la bibliografía especializada se reporta que la relación entre su configuración y su toxicidad es similar a la que presentan las dioxinas. Sin embargo, aún cuando no se ha concluido el por qué, el furano más tóxico, el

congénere 2,3,4,7,8 PeCDF, ilustrado en la figura N° 4, tiene un átomo de cloro ubicado en la posición α , en lugar de no tener ninguno (Baird, 2001).

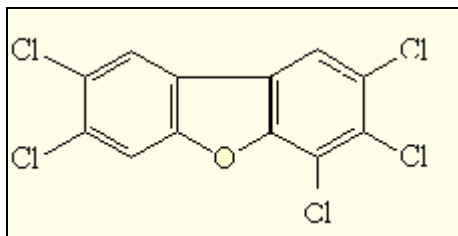


Figura N° 4. Estructura del furano 2, 3, 4, 7, 8 PeCDF (Página web: Ccss, 2005)

De todos los 210 isómeros posibles de PCDD y PCDF, 17 (7 dioxinas y 10 furanos) han sido considerados como altamente tóxicos debido a su configuración estructural y, por lo tanto, presentan un mayor interés desde el punto de vista toxicológico (Casanovas, 1996).

FACTORES DE TETRAEQUIVALENCIA (TEF) Y DE CANTIDAD DE TETRAEQUIVALENTES TÓXICOS (TEQ) DE LA 2,3,7,8-TCDD

Con el fin de medir la toxicidad de una muestra o corriente gaseosa constituida por 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 (TEQ) (Página web: Ceaccu, 2006).

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 (TEF), los cuales fueron adoptados e implementados internacionalmente, en el año de 1995, para evaluar el riesgo que presentan las mezclas complejas de

PCDD/PCDF, y se denotan como “i-TEF” (Página web: Ine, 2005; Productos Químicos PNUMA, 2003).

Estos factores están basados en la suposición de que todos los congéneres de las dioxinas demuestran efectos cualitativos similares pero con intensidad diferente. Es decir, los TEF 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).

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 (ob.cit.).

Multiplicando la cantidad de cada congénere analizado, por el correspondiente factor de equivalencia tóxica (TEF) se tiene como resultado final el valor de equivalentes tóxicos (TEQ) (Página web: Ceaccu, 2006). Esto puede representarse por medio de la ecuación:

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

Al congénere más tóxico, la 2,3,7,8 TCDD, que es el tomado como referencia, se le asigna el valor de TEF de 1. Todos los demás congéneres tienen valores de TEF menores a la unidad, variando numéricamente entre 0.5 y 10^{-5} . Los valores aceptados internacionalmente de TEF para las 17 dioxinas y furanos más tóxicos se presentan en la tabla N° 3.

Tabla N° 3. Factores Internacionales de Equivalencia de Toxicidad (i-TEF) para Dioxinas y Furanos (Página web: Ine, 2005)

Congéneres	i-TEF
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

I.3. EXPOSICIÓN HUMANA A LOS PCDD Y PCDF

La exposición por parte 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 a saber:

- a. Ingestión oral.
- b. Inhalación.

c. Contacto dérmico.

a. Ingestión oral

Dado que los PCDD/PCDF se encuentran distribuidos ampliamente en el medio ambiente, tanto en el aire, en el suelo como en el agua, estos compuestos ingresan al organismo por vía oral, principalmente por medio de la cadena alimentaria, con el consumo de alimentos contaminados. Ejemplo de ello es el ciclo que se inicia con la contaminación de los pastizales que sirven de alimento a los diversos tipos de ganado, lo cual a su vez contamina los productos lácteos y cárnicos (Página web: Ine, 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 1-3 picogramos por kilogramo de peso corporal y día (pg de i-TEQ/(kg pc·d)) (Productos Químicos PNUMA, 1999).

Otra forma de ingestión evaluada, 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, acordada por la OMS (ob.cit.).

b. Inhalación

La inhalación de partículas y vapores es otra posible ruta de ingreso de dioxinas al organismo. En la población humana, esta ruta parece tener poca importancia, pero podría aumentar en determinadas poblaciones, como aquellas

expuestas en el ambiente laboral, al igual que ocurre con la exposición dérmica. Sin embargo, la absorción de dioxinas inhaladas es poco conocida y por ende poco estudiada (Casanovas, 1996).

c. 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 (ob.cit.).

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 (ob.cit.).

I.4. EFECTOS TÓXICOS DE LAS DIOXINAS Y LOS FURANOS

En las últimas décadas, numerosas investigaciones clínicas, epidemiológicas y toxicológicas realizadas, 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, entre los cuales se pueden destacar: depresión inmunológica, hepatotoxicidad, toxicidad sobre el sistema reproductivo, disfunción neurológica y dermatotoxicidad, mutaciones y cáncer para algunos de los isómeros más tóxicos (Páginas web: Laneta, 2005, Tdx, 2006).

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 (Página web: Ine, 2005). Esto se debe a que el cerdo de guinea, tiene mayor masa corporal que el hámster y a que la misma está constituida

mayoritariamente por lípidos, lo cual facilita la acumulación y absorción de dichos contaminantes en el organismo.

En la figura N° 5, se ilustran un par de ejemplos de mutaciones y malformaciones sufridas en sapos utilizados en diferentes experimentos, para comprobar los efectos tóxicos de los PCDD/PCDF.



Figura N° 5. Ejemplos de mutaciones en animales ocasionadas por PCDD y PCDF (MINAMB, 2006)

En cuanto a los efectos de las dioxinas en los seres humanos, se han documentado muchos casos de lesiones y síntomas tras la exposición de seres humanos al congénere más tóxico, 2,3,7,8 TCDD (Casanovas, 1996). En el organismo las dioxinas se distribuyen rápidamente y el sistema linfático ha resultado ser el de mayor importancia tras la absorción de dioxinas del tracto digestivo. Las dioxinas utilizan los lípidos como sistemas de transporte y se acumulan de manera importante en el hígado y en el tejido adiposo.

Los efectos tóxicos de las PCDD/PCDF sobre la salud humana hicieron su aparición con el comienzo de la industria de síntesis orgánica en el siglo XIX. El primer efecto documentado de exposición a estos contaminantes fue el cloracné, que

consiste en una dermatotoxicidad persistente y acneiforme, acompañada con frecuencia por hiperpigmentación, hirsutismo y Parkinson (Página web: Tdx, 2006). Ejemplos de esto, se muestran en las imágenes que se presentan a continuación:



Figuran N°6. Cloracné y Alteraciones de la piel (MINAMB, 2006; Página web: Protección civil, 2006)

Alrededor del año 1940, se detectaron síntomas tóxicos en el hígado, el sistema muscular y esquelético, el sistema nervioso y la piel en trabajadores de fábricas de bifenilos policlorados (PCB) y naftalenos policlorados, los cuales fueron atribuidos a la exposición de los trabajadores a “impurezas” formadas durante los procesos de síntesis de aquellas sustancias, cuando se generaban los precursores moleculares y las condiciones adecuadas (Página web: Tdx, 2006).

Finalmente, en cuanto a los casos de estudios realizados en grupos de personas que sufrieron exposición tras el accidente de Seveso, así como también estudios en trabajadores de plantas de producción de herbicidas y con veteranos de la guerra de Vietnam sometidos a la exposición al Agent Orange (gas naranja), mostraron evidencias de los diversos efectos tóxicos de estas sustancias sobre el ser humano (ob.cit.), algunos de los cuales se muestran en la figura N° 7.



Figura N° 7. Efectos del gas naranja (MINAMB, 2006)

Estas imágenes, reflejan alguno de los múltiples casos de malformaciones sufridas en niños, por efectos del gas naranja. Los reportes indican que más de 500.000 niños nacidos en Vietnam desde los años 60, tienen deformidades relacionadas con las dioxinas (MINAMB, 2006).

Hay un caso particular, que es importante destacar, por haber ocurrido recientemente, y es el del actual presidente de Ucrania, Viktor Yushchenko, quien sufrió un envenenamiento con dioxinas, específicamente con la 2,3,7,8, en septiembre del 2004, durante su campaña electoral. Desde entonces su rostro sigue marcado con las fuertes huellas del cloracné, como se puede ver en la figura N° 8.

De acuerdo a la evidencia científica existente, la Agencia Internacional de Investigación sobre Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés), que forma parte de la Organización Mundial de la Salud (OMS) incorporó, en 1997, a la dioxina 2,3,7,8 TCDD al grupo I de su clasificación: conocido agente cancerígeno en humanos. Además, estableció que otras PCDD no se pueden clasificar por su carcinogenicidad hacia los humanos, entre estas últimas se encuentran: 2,7-DiCDD, 1,2,3,7,8-PeCDD, 1,2,3,6,7,8-/1,2,3,7,8,9-HxCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. Sin embargo, no todos los investigadores están de acuerdo con esta clasificación (Página web: Cochilco, 2006).

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) clasifica a las dioxinas y furanos como probables agentes carcinógenos humanos. (Páginas web: Ine, 2005, Laneta, 2005).



**Figura N° 8. Efectos del atentado contra Viktor Yushchenko
(MINAMB, 2006)**

A continuación se resumen en la tabla N° 4 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 N° 4. Síntomas y signos comunes asociados 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.

Tabla N° 4. Síntomas y signos comunes asociados a la exposición humana a las Dioxinas y Furanos (cont.) (Casanovas, 1996).

Sistema u órgano que afecta	Alteración
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.

I.5. COMPORTAMIENTO, DINÁMICA Y DISTRIBUCIÓN AMBIENTAL.

Desde el momento en que los PCDD/F 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, a través de los mecanismos de transporte y transformación.

1.5.1. PROCESOS AMBIENTALES DE TRANSPORTE Y TRANSFORMACIÓN

1.5.1.1. Procesos de transporte

Los procesos de transporte implican fundamentalmente los 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: este es el proceso por 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; Página web: Ine, 2005).
- Volatilización: este 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 (Página web: Ine, 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 (ob.cit).

- **Lixiviación:** Mediante este mecanismo, las dioxinas y furanos contenidos en suelos son 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 (Página web: Ine, 2005).
- **Bioacumulación/Bioconcentración:** este proceso es el que provoca transporte y transferencia de los PCDD/PCDF entre los distintos seres vivos a través de la cadena alimentaria; no solo es un proceso de transporte sino también de concentración de estos contaminantes en los organismos, pudiendo llegar a concentrarse en varios órdenes de magnitud con respecto al medio que les rodea (ob.cit.).

Esto se puede apreciar con mayor claridad en la figura N° 9 que se muestra a continuación.

En esta figura se puede apreciar que las dioxinas y los furanos pueden ser emitidas al ambiente a partir de diversos procesos industriales, concentrándose en la atmósfera mayoritariamente. Posteriormente, por procesos ambientales, éstas condensan y llegan al suelo y las aguas, contaminando así estos medios. De este modo, los animales y plantas se contaminan también, al ponerse en contacto con el suelo y el agua, y por ende, el ser humano al consumir dichos animales y plantas, ingiere junto con ellos a los PCDD/PCDF. Es así como estos contaminantes se concentran y bioacumulan en el organismo de los seres vivos.

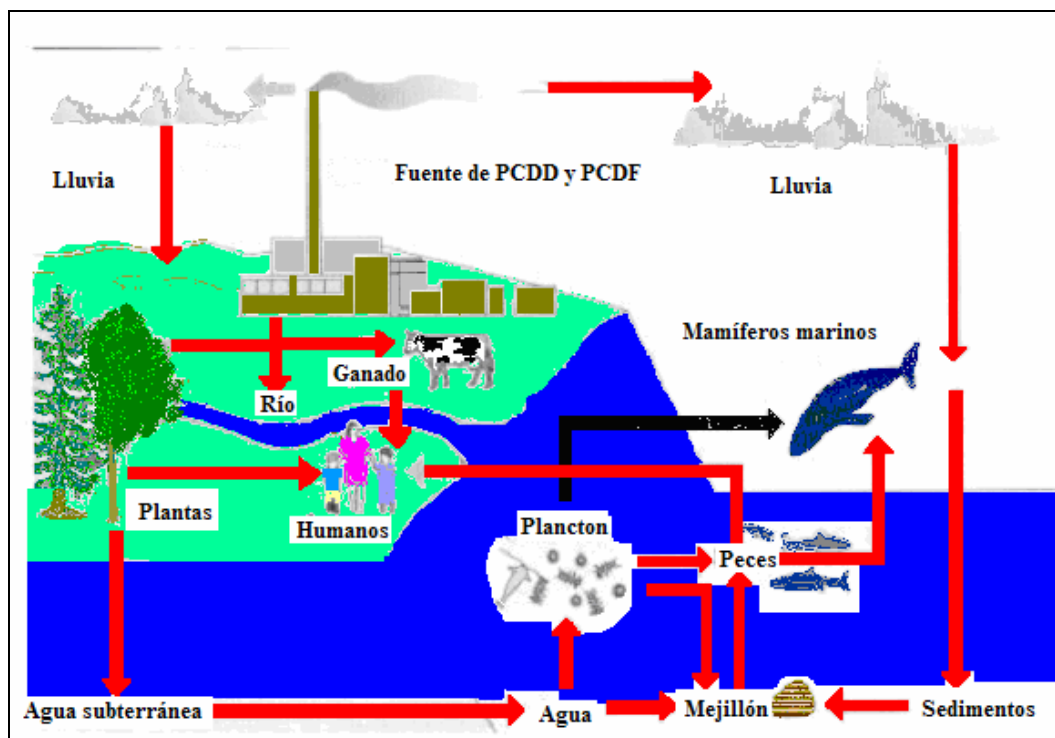


Figura N° 9. Bioacumulación de los PCDD y PCDF (Página web: Ine, 2005).

I.5.1.2. Procesos de transformación

Estos son 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; Página web: Ine, 2005):

- La fotólisis, la cual constituye una vía importante de degradación para aquellos PCDD/PCDF contenidos en la atmósfera.
- La biodegradación, que se puede llevar a cabo por microorganismos o por organismos superiores, sin embargo, el metabolismo de estas sustancias es muy lento y poco efectivo.

- La degradación química, que en condiciones de laboratorio permite forzar determinadas reacciones de reemplazo de átomos de cloro por otros sustituyentes.

1.5.2. DISTRIBUCIÓN FINAL EN EL MEDIO AMBIENTE

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

1.5.2.1. Aire

La presencia de dioxinas y furanos en el aire se debe principalmente a los procesos de combustión, en los cuales se emiten a la atmósfera tanto en fase vapor, como adsorbidos en partículas en suspensión; y en menor grado por su evaporación. Estas sustancias 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 (Casanovas, 1996; Página web: Ine, 2005).

Otros procesos que pueden liberar PCDD y PCDF al aire son: operaciones de procesamiento de metales, por ejemplo, incineración de desechos, sinterización, fundiciones metálicas, entre otros similares; operaciones de secado y cocción, entre los que se encuentran los ahumaderos; y procesos térmicos industriales, como por ejemplo, pirólisis, reciclado de cenizas, termofraccionamiento (cracking), entre otros (Productos químicos PNUMA, 2003).

I.5.2.2. Suelo

La contaminación del suelo con estos contaminantes puede ocurrir de tres maneras: 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 compostado en jardines; o bien a través de la deposición a través de procesos ambientales (ob.cit.)

I.5.2.3. 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 (ob.cit.).

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 (ob.cit.).

En la figura N° 10 se presenta un dibujo esquemático 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.

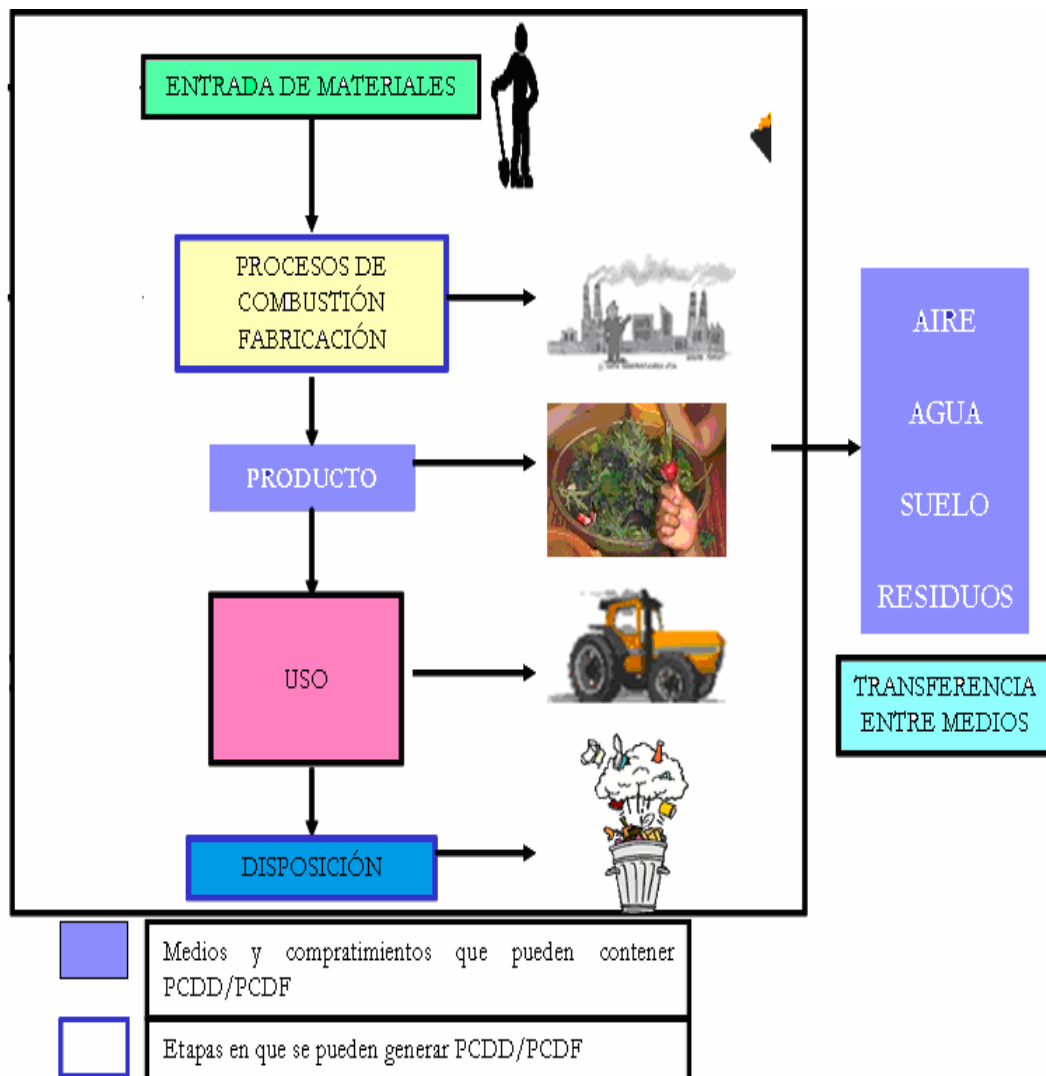


Figura N° 10. Distribución final de las PCDD y PCDF en el medio (Productos químicos PNUMA, 2003)

En la figura N° 10, se presentan las diferentes etapas o pasos en los que se pueden generar los contaminantes PCDD/PCDF, dentro de un proceso. En primer lugar, estos contaminantes pueden o no estar presentes en la alimentación o materiales que entran a un determinado proceso. Durante el proceso de fabricación del producto deseado, dependiendo de las condiciones a las que éste se lleve a cabo, pueden generarse dichos contaminantes y ser liberados a diferentes medios. Sin embargo, parte de ellos podrían quedar contenidos en el producto, el cual al ser

utilizado, podría liberarlos nuevamente al ambiente y finalmente, una vez utilizado, durante la deposición, estos contaminantes quedan contenidos dentro de los residuos o desechos.

De este modo, se tienen diferentes vectores o medios finales en los que pueden distribuirse los PCDD/PCDF, encontrándose así, entre ellos la atmósfera, el suelo, el agua y los residuos, y a su vez, gracias a los procesos de transporte, los contaminantes pueden pasar de un medio a otro.

I.6. QUÍMICA DE LA FORMACIÓN DE PCDD Y PCDF.

La formación de PCDD y PCDF en los procesos térmicos, se ve favorecida cuando las cuatro condiciones, que se señalan a continuación, se encuentran presentes y en combinación (Productos químicos PNUMA, 2003):

- Procesos a 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 (Página web: Semarnat, 2005).
- 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.

1.6.1. MECANISMOS DE FORMACIÓN

Los PCDD/PCDF se forman como productos secundarios no intencionales, en ciertos procesos y actividades, que involucran altas temperaturas entre los que se encuentran, la producción de metales, la producción de cemento y la incineración de desechos, entre otros (Environment Australia, 1999; Pacific Air & Environment, 2002; Productos químicos PNUMA, 2003).

Adicionalmente, los PCDD/PCDF pueden también introducirse en los procesos como contaminantes en las materias primas y no ser destruidos completamente durante el proceso de combustión (ob.cit.)

Con la finalidad de entender y establecer las vías o mecanismos a través de los cuales se pueden formar las PCDD y los PCDF, se han realizado una gran cantidad de estudios e investigaciones. Sin embargo, dada la complejidad de dichos mecanismos, no se tiene aun totalmente esclarecido cómo ocurre esta formación (Pacific Air & Environment, 2002).

En dichas investigaciones, se ha demostrado, en repetidas ocasiones, que las reacciones químicas responsables de la formación de las PCDD y los PCDF nunca alcanzan la conversión de equilibrio termodinámico. Esto significa, que a pesar de que haya abundancia de cloro y otros elementos que contribuyen a la formación de PCDD y PCDF, como son el carbón, el hidrógeno y el oxígeno, la mayoría de estos reactantes disponibles no es convertido en dioxinas (Environment Australia, 1999).

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: la de reacciones homogéneas en fase gas y la de reacciones heterogéneas, dentro de las cuales se incluyen los proceso catalíticos, a través de las cuales se pueden formar los PCDD y PCDF (ver figura N° 11):

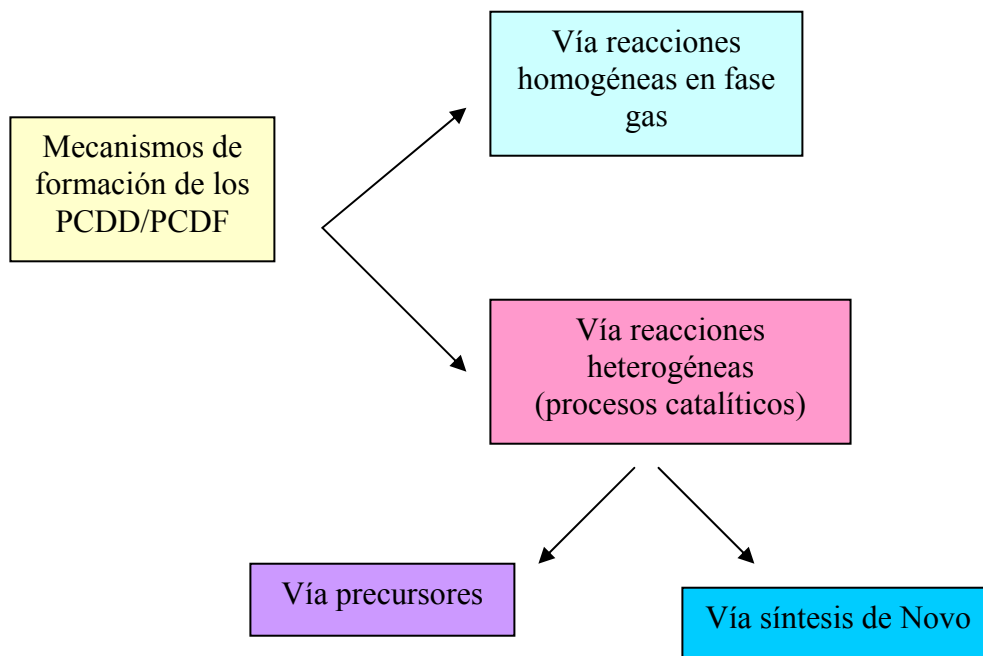


Figura N° 11. Esquema de los mecanismos de formación de los PCDD/PCDF en los procesos de combustión.

Un análisis termoquímico de la cinética de reacción, combinado con propiedades termodinámicas, realizado por Ritter y Bozzelli (ob.cit.), 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 (ob.cit.). Estos procesos catalíticos a su vez pueden segregarse en:

1.- Formación de dioxinas y furanos **vía compuestos precursores**, donde los PCDD/PCDF pueden generarse por la descomposición térmica y el reordenamiento molecular de hidrocarburos aromáticos clorados, que tienen un parecido estructural con la molécula de PCDD/PCDF y que se derivan de las oxidaciones incompletas de aromáticos o ciclización de fragmentos de hidrocarburos. Entre algunos de estos precursores se encuentran hidrocarburos aromáticos clorados, clorofenoles, y bifenilos policlorados. (Casanovas, 1996; Pacific & Air Environment, 2002; Página web: Cochilco, 2006; Productos Químicos PNUMA, 2003).

2. Vía **síntesis de novo**, en la llamada zona fría del proceso de combustión, durante los procesos de condensación o enfriamiento de las emisiones gaseosas resultantes.

En este caso, las dioxinas y los furanos se forman a partir de sustancias que tienen poco parecido con la estructura molecular de las PCDD y los PCDF. En un sentido amplio, estos no son precursores e incluyen sustancias tan diversas como productos de petróleo, plásticos clorados (PVC), plásticos no-clorados (poliestireno), celulosa, lignina, coque, carbón y ácido clorhídrico gaseoso. La formación de los contaminantes se produce por la combustión, en zonas deficientes de oxígeno, de los compuestos químicos orgánicos e inorgánicos mencionados y requiere de la presencia de un donante de cloro (una molécula que aporte un átomo de cloro a la molécula de pre-dioxina) y la formación y cloración de un intermediario químico que es un precursor (Pacific & Air Environment, 2002; Página web: Cochilco, 2006; Productos Químicos PNUMA, 2003; Productos Químicos PNUMA, 1999).

La diferencia básica entre los dos mecanismos o vías de formación descritos es que la primera requiere la presencia de compuestos precursores en el material de

alimentación, mientras que la segunda comienza con la combustión de sustancias diversas que no están definidas como precursores, las que eventualmente reaccionan para formar precursores y posteriormente moléculas de dioxinas y furanos (Página web: Cochilco, 2006).

En la figura N° 12 se muestra un diagrama esquemático de las posibles reacciones químicas que conducen a la formación de PCDD y PCDF en procesos de combustión. En dicho esquema, las letras P y D identifican a precursores y dioxinas respectivamente, mientras que los subíndices g y s denotan especies gaseosas y especies vinculadas a la superficie catalítica respectivamente.

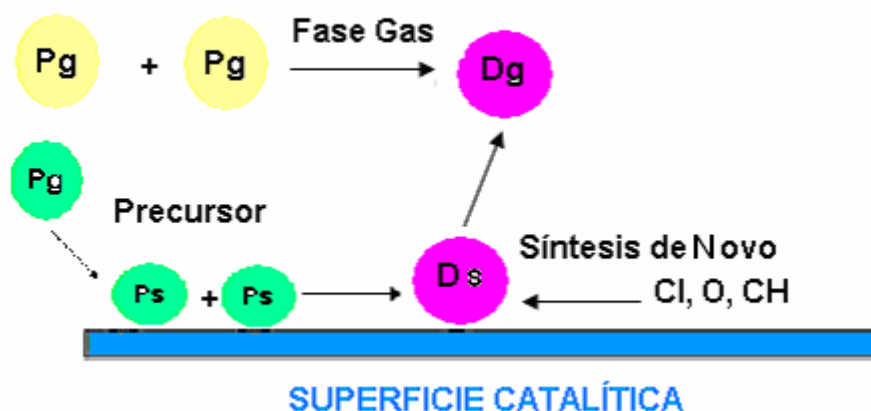


Figura N° 12. Esquema de reacciones químicas que conducen a la formación de dioxinas y furanos en procesos de combustión (Environment Australia, 1999).

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 ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) es 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 es la menos relevante (Environment Australia, 1999).

Con base en lo anteriormente descrito, las vías de generación y emisión de PCDD/PCDF al ambiente desde los procesos de combustión específicamente, pueden interpretarse mediante los dos mecanismos principales mencionados anteriormente, los cuales no deben considerarse mutuamente excluyentes (Página web: Minas, 2006).

1.6.1.1. Mecanismos de Precursores Clorados

Por esta vía, los PCDD/PCDF son el resultado de reacciones heterogéneas en fase gas que involucran precursores clorados y fuentes de cloro, promovidas por un metal de transición que actúa como catalizador en la superficie reactiva de las cenizas volantes, y se forman esencialmente a través del rompimiento térmico y rearreglo molecular de compuestos precursores (EPA, 2003).

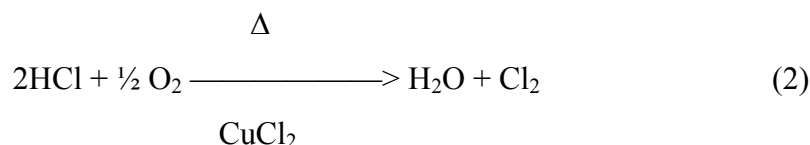
Los compuestos precursores, los cuales son productos de la combustión incompleta y se generan a altas temperaturas (>400 °C, y más efectivamente alrededor de 750 °C), son hidrocarburos aromáticos clorados que tienen similitud estructural con las moléculas de PCDD/F. Entre los precursores identificados están: los aromáticos monocíclicos (con o sin grupos funcionales) y los aromáticos clorados como los bencenos clorados (CBs).

Estos precursores pueden pasar a la fase gas junto con los gases emitidos de la combustión, o se pueden adsorber en la superficie de las cenizas volantes, para dar lugar en mayor proporción, a reacciones heterogéneas superficiales, más que a las reacciones homogéneas en fase gas. Esta condición fue postulada por primera vez por Shaub y Tsang, en 1983 (EPA, 2003; Página web: Minas, 2006), utilizando modelos termocinéticos basados en calores de formación, adsorción y desorción.

De acuerdo con los estudios realizados (Página web: Cochilco, 2006), la formación de PCDD y PCDF ocurre fuera de las zonas de combustión después de que el precursor se ha condensado y ha sido adsorbido en sitios preferenciales en la superficie de las partículas de las cenizas en suspensión, particularmente 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 de la caldera, intercambiadores de calor, equipos de control de la contaminación del aire o la chimenea.

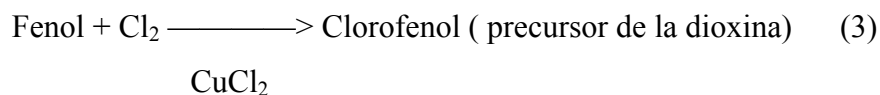
Vogg, en 1987, propuso reacciones de oxidación como una posible vía de formación de dioxinas y furanos durante la incineración de desechos. Dichas reacciones fueron verificadas por estudios realizados por Dickson y Karasek, en 1987, y por Gullett et al., en 1992, dando la mayor importancia a la formación de dioxinas y furanos en las regiones de post-combustión del incinerador en el siguiente orden (Página web: Ecoportal, 2006):

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.
2. La oxidación del HCl, con cloruro de cobre (CuCl_2) como catalizador produce cloro gaseoso libre por la vía de la reacción Deacon como se muestra a continuación:



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:



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 N° 4:



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

1.6.1.2. Síntesis de novo

Esta vía de formación postula que las PCDD/F se forman en los procesos de combustión, en regiones fuera de la zona de combustión, donde los gases de combustión se han enfriado hasta temperatura comprendida entre 200 y 350°C, a partir de la oxidación de partículas o macromoléculas de carbón catalizada por un metal de transición y en presencia de cloro (EPA, 2003; Página web: Minas, 2006).

Durante la síntesis de Novo se producen compuestos intermediarios, halogenados y no halogenados, que actúan como precursores para la formación de PCDD y PCDF. Sin embargo, en diversas investigaciones realizadas (EPA, 2003), se han producido dioxinas y furanos por el calentamiento directo de cenizas carbonáceas en presencia de metales de transición que cumplen la función de catalizadores, sin la aparente generación de compuestos intermedios. De esta manera, los pasos

específicos involucrados en la síntesis de Novo no han sido completa ni suficientemente delineados.

Los estudios de laboratorio que se han realizado (ob.cit.), confirman que la ceniza misma no es un sustrato inerte y que ésta participa en la cinética de formación. Típicamente la ceniza está compuesta de una base de alumina-silicato con concentraciones de 5-10% de silicio, cloro (como cloruros inorgánicos), azufre y potasio. El 20% del peso de las partículas de ceniza es carbono, y las partículas tienen unas áreas superficiales específicas en el intervalo de 2 a 4 m²/g. El carbono presente en las cenizas volantes puede actuar como fuente directa para la formación de PCDD/F a través de la síntesis de Novo.

El mecanismo general que describe el proceso de formación de los PCDD/PCDF vía síntesis de novo, se ilustra en la figura N° 13 y fue observado y descrito por primera vez por Stieglitz y Vogg, en 1987 (Environment Australia, 1999).

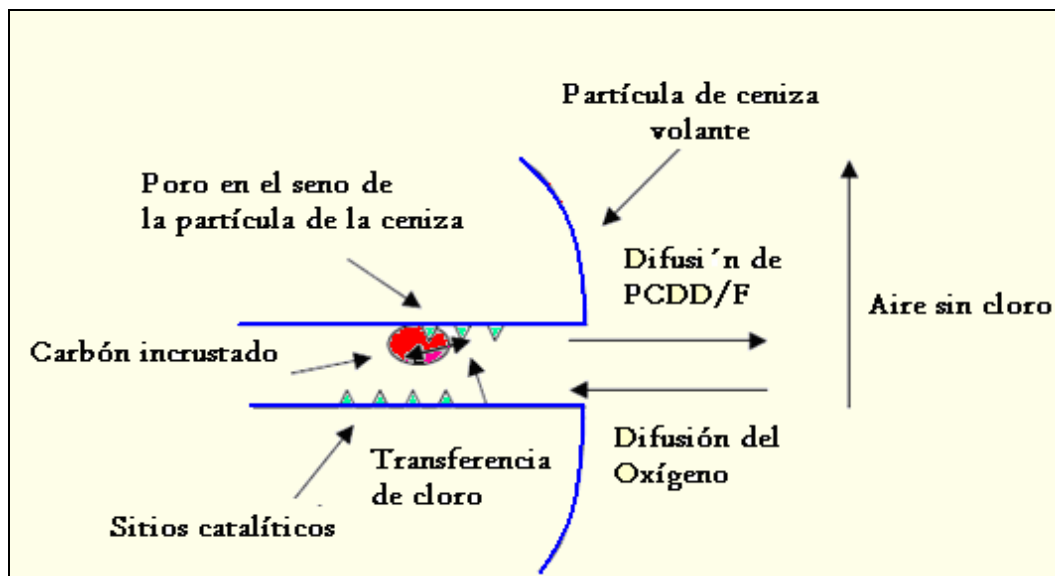


Figura N° 13. Esquema general del mecanismo de formación de PCDD/PCDF vía la síntesis de Novo (Environment Australia, 1999).

De acuerdo con la figura N° 13 el oxígeno del aire 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.

Parte de las PCDD/F formadas, a través de este mecanismo, se difunden en la fase gas, mientras que el resto permanece en las cenizas, siendo éstas un receptor que presenta grandes cantidades de PCDD/F (ob.cit.)

Otro caso o ejemplo, donde se propone un mecanismo de formación para los PCDD/PCDF, por esta vía, es el estudio realizado por Addink and Olie, en 1995 (Página web: Minas, 2006), en el cual se indica que en la formación de PCDD/F catalizada por cloruro de cobre, con carbón residual contenido en las cenizas a 300 °C pueden estar envueltos muchos pasos: el cobre inicialmente reacciona con el cloro para formar CuCl_2 , y después el grupo coordinador transfiere el haluro al átomo de carbón de la macromolécula orgánica.

1.6.2. 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:

I.6.2.1. 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 °C dichos contaminantes son destruidos (Página web: Minas, 2006).

En la figura N° 14 se muestra un esquema de rangos de temperatura y su relación con la formación de PCDD y PCDF y los mecanismos de formación que dominan para cada uno.

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 (Página web: Pops, 2006). 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. 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).

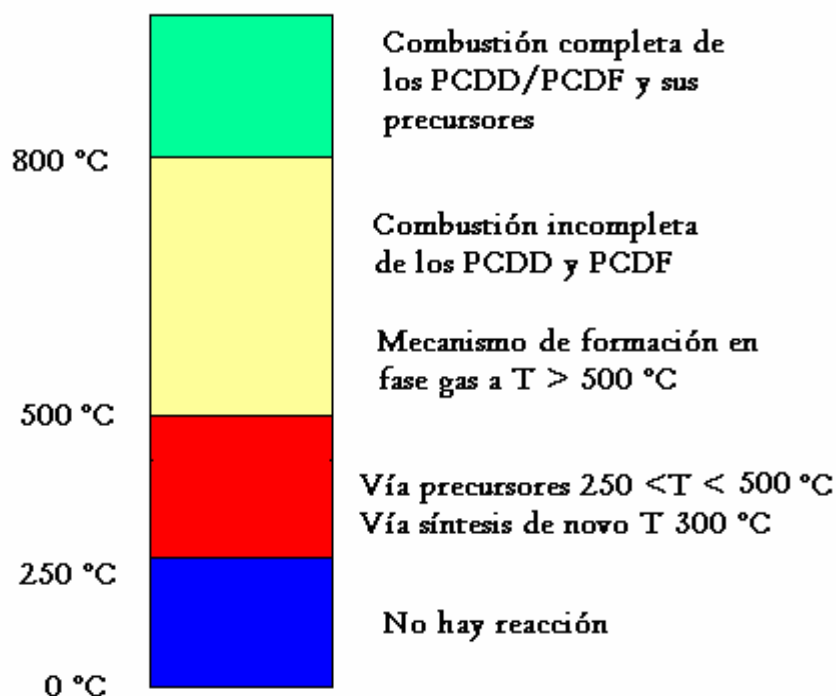


Figura N° 14. Mecanismos de formación de PCDD y PCDF en función de la temperatura (Página web: Minas, 2006).

En 1986/85, Vogg and Stieglitz utilizando cenizas (fly ash) en una corriente de aire determinaron que durante la síntesis de Novo el rango óptimo de formación de PCDD/PCDF ocurre a temperaturas alrededor de 300 °C como se puede observar en la figura N° 15. En experimentos posteriores, Schwarz (ob.cit.) encontró un segundo máximo alrededor de los 400 °C, más pronunciado para los PCDF que para las PCDD tal como se muestra en la figura N° 16, en la que además se puede observar que las PCDD son menos estables que los PCDF a elevadas temperaturas (ob.cit.).

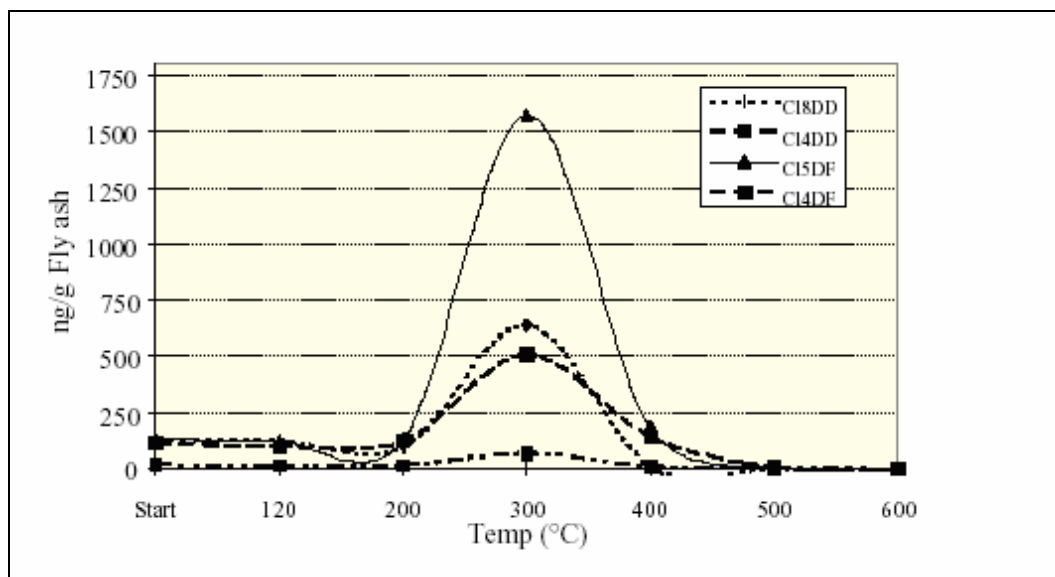


Figura N° 15. Dependencia de la temperatura en la formación de Cl₈DD Cl₄DD Cl₅DF Cl₄DF sobre las cenizas volantes (Página web: Pops, 2006)

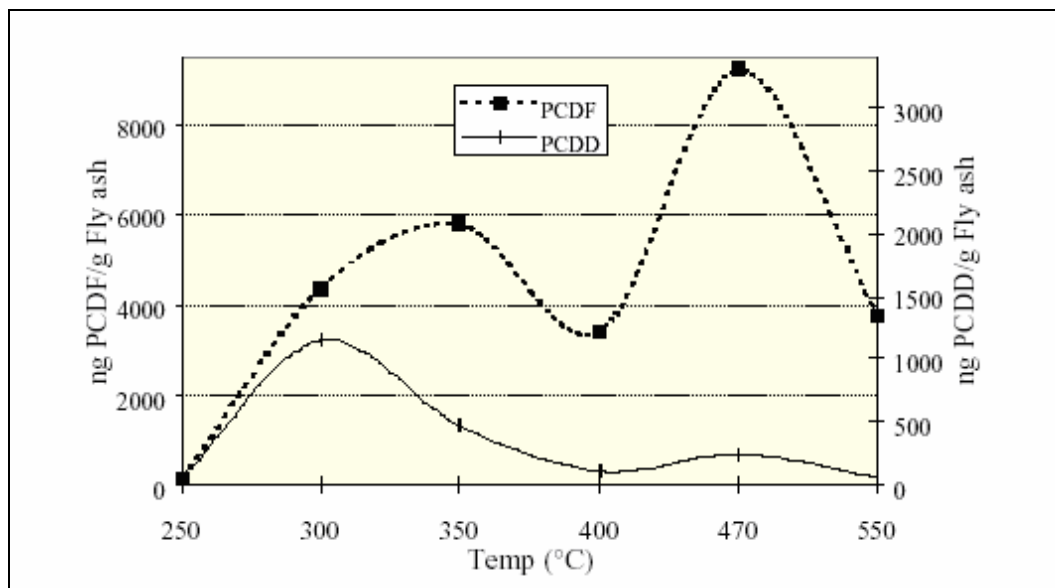


Figura N° 16. Dependencia de la temperatura en la formación de PCDD y PCDF (Página web: Pops, 2006)

I.6.2.2. 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 s. 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) (ob. cit.).

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/F (ob.cit.)

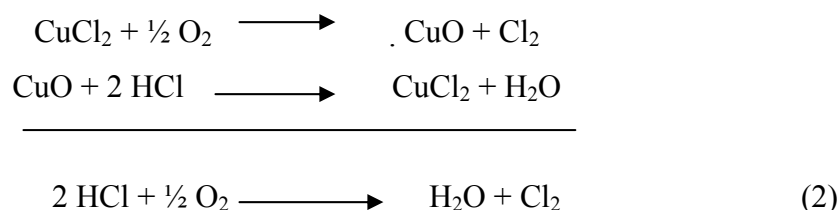
I.6.2.3. Precursores

Entre los compuestos clorados que pueden actuar como precursores para la formación de dioxinas y furanos, los más importantes son los clorobencenos, los cuales están presentes en los incineradores de desechos municipales en grandes cantidades. Después de los clorobencenos, los cloronaftenos, bifenilos policlorados y fenoles, son considerados precursores importantes para la formación de estas sustancias. 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/F a través de una dimerización que se produce cuando son condensados sobre ceniza volátil. (MU, s.f.; Página web: Tdx, 2006).

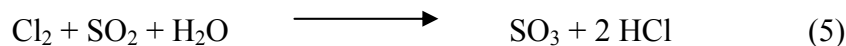
I.6.2.4. Relación azufre/cloro

La observación de que la combustión de materiales fósiles genera muchos menos PCDD/PCDF que la combustión de residuos sólidos urbanos, ha conducido al

estudio del factor azufre/cloro como posible parámetro que influye en la formación de PCDD/PCDF. Según Griffin (1986), en el combustible fósil existe 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 antes mencionada, catalizada por metales. El cloro molecular sería considerado responsable de la formación de dioxinas vía síntesis de Novo según las siguientes reacciones químicas (2) (Página web: Tdx, 2006).



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 este caso, la reacción (5) domina sobre la (2), inhibiendo la formación de carbón y por ende la formación de PCDD y PCDF (Página web: pops, 2006; Productos Químicos PNUMA, 2003).



1.6.2.5. Especies cloradas

El cloro puede estar presente dentro del proceso como un contaminante o como un compuesto que se requiere agregar para el proceso. 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.

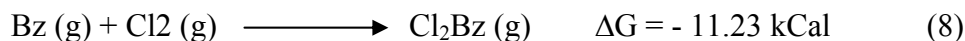
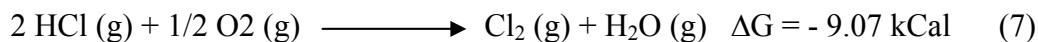
Sin embargo, se ha establecido como regla general que el cloro debe estar presente para que ocurra la formación de los PCDD/PCDF y las tendencias generales indican que un incremento en la concentración de cloro de la alimentación aumenta las posibilidades de que se generen PCDD/F (ob.cit.).

La cloración de compuestos aromáticos se produce con mucha facilidad en presencia de Cl₂. Estas reacciones, que son sustituciones nucleófilas aromáticas, ocurren tanto en fase gaseosa, como en presencia de cenizas que actúan probablemente como catalizador de superficie. 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 (Páginas web: Pops, 2006, Tdx, 2006).

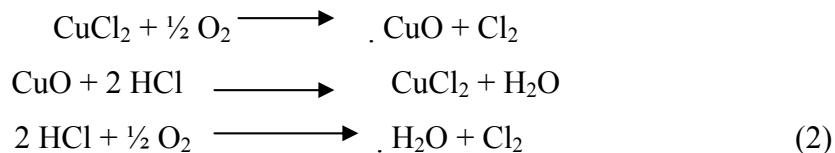
Sin embargo, la cloración de anillos aromáticos con HCl es una reacción desfavorable termodinámicamente. La reacción de cloración de bencenos (Bz) con HCl, por ejemplo, tiene una energía libre de formación de Gibbs positiva como se observa en las siguientes reacciones (Olie y otros, s.f.):



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



La reacción 7 puede ser catalizada por cobre como se puede ver en la reacción 2, (Deacon) que fue explicada anteriormente:



Esta reacción puede jugar un rol importante en la cloración del carbón.

1.6.2.6. 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 pobre, se tendrá como resultado condiciones de combustión pobres y por ende se promueve la formación de PCDD/F (Gordon, 2002).

La combustión en los incineradores de desechos sólidos municipales, por lo general, se realiza con exceso de aire (ob.cit.). Sin embargo, en la mayoría de los casos no se logra una combustión completa, favoreciendo así la formación de productos de combustión incompleta que pueden actuar como precursores para la formación de PCDD/F, así como la acumulación de carbón residual que promueve la formación de estas sustancias a partir de la síntesis de Novo.

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 (Página web: Mfe, 2006).

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. El O₂ contenido promueve la reacción de Deacon hacia la producción de Cl₂ y subsecuentemente a la formación de compuestos organoclorados (Página web: Tdx, 2006).

1.6.2.7. 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 (Página web: Mfe, 2006). Algunos estudios han demostrado también que el manganeso y el níquel (Ni) pueden servir también como catalizadores para la formación de dioxinas y furanos. En cuanto al aluminio (Al) se tienen discrepancias entre los autores y aún no se sabe a ciencia cierta si favorece o inhibe la formación de PCDD y PCDF (Página web: Ejnet, 2006).

También se han estudiado los efectos catalíticos de otros metales clorados como el MgCl₂, ZnCl₂, FeCl₂, MnCl₂, HgCl₂, CdCl₂, NiCl₂, SnCl₂, PbCl₂ y CuCl₂. De todos estos compuestos solo el CuCl₂ parece tener un efecto significativo en la formación de de PCDD/F. En estudios posteriores se encontró que el FeCl₃ puede catalizar la formación de PCDD y PCDF solo si e encuentra en grandes cantidades (Olie y otros, s.f.).

1.6.2.8. Fuentes de carbón

El efecto del origen del carbón utilizado, en la formación de PCDD y PCDF es importante. El hollín, por ejemplo, es menos reactivo que el carbón vegetal. El grafito produce solo cantidades menores de PCDD/F 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 (ob.cit.).

La estructura molecular del carbón consiste en capas de anillos aromáticos del tipo existente en el grafito. Esta estructura ordenada puede ser perturbada por átomos de hidrógeno y de oxígeno. Parte de las capas puede contener cadenas de alifáticos también. La formación de PCDD y PCDF a partir del carbón comienza con la cloración de la superficie del carbón. Posteriormente, después de que la oxidación del carbón ocurre, los PCDD/PCDF quedan formados.

1.6.2.9. Depósitos y otros Parámetros

Para completar este estudio, algunos parámetros adicionales que han sido reportados como favorables para la formación de PCDD/PCDF en procesos de combustión deben ser mencionados. Sin embargo, la información cuantitativa no se encuentra disponible. Para los incineradores de desechos municipales, (Municipal Waste Solid Incinerator: MSWI) es conocido que la humedad en la alimentación conduce a condiciones de combustión más pobres, que resultan una fundición más pobre, y en mayores concentraciones de carbón orgánico en las cenizas volantes, las cuales favorecen la formación de PCDD/PCDF.

Los resultados de Kanters and Louw (1996) muestran que en ausencia de cenizas, los equipos de enfriamiento favorecen la formación de PCDD/PCDF y otros productos de combustión incompleta. Las paredes con estos depósitos catalizan la formación de PCDD/PCDF vía oxiclорación a temperaturas por encima de 600°C (Página web: Tdx, 2006).

Un aspecto adicional que contribuye a la formación de PCDD/PCDF, es la transferencia de masa, tan importante como la presencia de cloro, la temperatura de

reacción, los catalizadores de cobre y los compuestos precursores. Puede decirse 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 (Página web: Minas, 2006).

II. FUENTES DE GENERACIÓN DE DIOXINAS Y FURANOS

II.1. PRINCIPALES FUENTES DE PRODUCCIÓN DE PCDD Y PCDF

Las dioxinas y los furanos, como ya ha sido mencionado, son compuestos que por lo general, se forman como subproductos indeseables, en los procesos de combustión y en una gran variedad de procesos industriales, lo cual hace que exista un gran número de fuentes potenciales de estos compuestos (Página web: Ine, 2005).

De forma general, las fuentes de generación de PCDD y PCDF han sido clasificadas en dos tipos (Casanovas, 1996; Productos Químicos PNUMA, 2003; Página web: Pops, 2006):

- 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 primarias a otros tipos de matrices, 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 medio ambiente o como productos y tienen la posibilidad de permitir que los PCDD/PCDF vuelvan a pasar al medio 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 (Productos Químicos PNUMA, 1999).

Adicionalmente, ciertas reacciones enzimáticas pueden dimerizar los clorofenoles transformándolos en PCDD/PCDF. Sin embargo, por comparación con las fuentes químicoindustriales y la combustión, la formación biológica parece ser insignificante (ob.cit.).

Otra criterio de clasificación de las diferentes fuentes de liberación de PCDD y PCDF, es la propuesta por el TOOLKIT (Productos Químicos PNUMA, 2003), que es un instrumental destinado a la preparación de un inventario de liberaciones PCDD y PCDF como se requiere en el Artículo 5 del Convenio de Estocolmo sobre Compuestos Orgánicos Persistentes.

Dentro de esta clasificación se incluyen las principales categorías de fuentes y las principales vías o vectores de liberación (aire, agua, tierra, productos y residuos) para cada categoría de estos contaminantes orgánicos persistentes (COP) generados no intencionalmente.

A continuación en la tabla N° 5 se presentan las 10 categorías principales de fuentes que pueden liberar PCDD/PCDF a uno o más de los cinco compartimentos y/o medios, tal como antes se definieron.

Tabla N° 5. Principales Categorías de Fuentes de Liberación de PCDD y PCDF (Productos Químicos PNUMA, 2003)

N°	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

**Tabla N° 5. Principales Categorías de Fuentes de Liberación de PCDD y PCDF
(cont.) (Productos Químicos PNUMA, 2003).**

N°	Principales categorías de fuentes	Aire	Agua	Tierra	Productos	Residuos
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				

Las categorías de fuentes de liberación PCDD/PCDF antes señaladas, son suficientemente amplias como para abarcar gran variedad de industrias, procesos y/o actividades conocidos como posibles agentes de liberaciones de PCDD/PCDF. Las diez categorías principales de fuentes se han previsto de forma que reúnan ciertas características comunes y tengan una complejidad manejable. Las “X” indican cuáles son las principales vías de liberación de cada categoría.

Para cada una de estas categorías se identifican procesos o subcategorías. Cada subcategoría representa por sí misma a todo un sector industrial.

La primera categoría corresponde a la incineración de desechos, la cual se clasifica a su vez en función de los tipos de desechos incinerados (sólidos

municipales, peligrosos, médicos, lodos de alcantarilla, entre otros). En este contexto se entiende por incineración la destrucción de desechos en cualquier tipo de horno técnico; la incineración al aire libre y la incineración doméstica en barriles o en cajas no pertenecen a estas subcategorías.

La categoría de producción de metales ferrosos y no ferrosos comprende doce subcategorías, cada una de las cuales se refiere a procesos específicos tales como producción de hierro, acero, cobre, aluminio, plomo, zinc, latón, bronce y magnesio, entre otros. Los procesos de producción de metales más importantes son en su mayoría térmicos y la mayor parte de las liberaciones al ambiente (aire) se producen a través de los gases de salida y con residuos mediante los desechos de la limpieza de los gases de salida.

La generación de energía y calefacción, constituye la tercera categoría, y está limitada a los procesos de combustión que usan combustibles fósiles y otros materiales combustibles. No se incluyen las celdas de combustible o la generación solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica o nuclear, pues en ninguno de estos casos se ha podido identificar una liberación de dioxinas/furanos asociada a ellos.

La categoría de producción de minerales envuelve procesos a altas temperaturas para la fundición (vidrio, asfalto), la cocción (ladrillos, cerámica), o la transformación química termoinducida (cal, cemento). En todos ellos la combustión genera PCDD/PCDF como productos secundarios indeseables. Además, la formación de PCDD/PCDF puede estar vinculada a las materias primas utilizadas en el proceso.

El transporte depende sustancialmente de la combustión de gasolina (con o sin plomo), kerosene, mezcla para motores de dos tiempos (normalmente una mezcla de 1:25-1:50 de aceite de motor y gasolina), combustible diesel y aceite pesado.

Los procesos de combustión incontrolados constituyen la categoría 6, estos son procesos de combustión deficientes que pueden ser fuentes considerables de emisión de PCDD/PCDF. Dentro de estos procesos se incluyen la combustión no controlada de biomasa, la quema de desechos y los incendios accidentales.

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.

La categoría “varios” incluye procesos de desecado de biomasa, crematorios, ahumaderos, limpieza en seco y humo de tabaco.

La categoría de evacuación abarca las prácticas más significativas de evacuación de desechos, estas son no térmicas/no combustibles, las mismas pueden dar lugar a liberaciones de PCDD/PCDF sobre todo al agua y a la tierra. Estas prácticas incluyen las evacuaciones a vertederos controlados de cualquier tipo de desechos, incluidos los lodos de alcantarilla, el vertido de los aceites de desecho y el vertido en aguas abiertas de los desechos y de los lodos.

La existencia de los puntos calientes, contemplada en la categoría 10, es consecuencia directa de las prácticas de evacuación descritas en la categoría anterior. Los puntos calientes pueden estar vinculados a algún proceso de producción ya existente o a reservorios típicos en los que durante muchos años se almacenaron, vertieron o acumularon materiales que contienen PCDD/PCDF.

De todas las categorías anteriormente descritas, se estudiarán en detalle para efectos de esta investigación la subcategoría de la industria petrolera perteneciente a

la categoría 7, específicamente el proceso de reformación catalítica de naftas, ya que el objetivo principal de este trabajo es determinar la potencial formación de PCDD y PCDF en dicho proceso.

Con la finalidad de realizar un estudio comparativo también se estudiará de la categoría 1, la subcategoría de incineración de desechos sólidos municipales. Este proceso de incineración fue escogido por varias razones:

- En primer lugar, por tratarse de un proceso de combustión, al igual que lo es el de regeneración del catalizador de reformación catalítica, por lo cual es factible establecer una comparación por analogía entre los factores o parámetros involucrados en la formación de PCDD y PCDF en ambos procesos.
- Y en segundo lugar, porque una de las principales fuentes de generación de dioxinas y furanos a nivel mundial, la constituye la incineración de desechos sólidos municipales, razón por la cual se han realizado numerosos estudios e investigaciones a profundidad acerca de este proceso y de los diferentes mecanismos involucrados en la formación de estas sustancias altamente tóxicas.

Dichos estudios serán tomados como base para realizar la comparación entre ambos procesos.

II.2. PROCESO DE INCINERACIÓN

La incineración es un proceso que en presencia de aire en exceso y a temperaturas del orden de 800 a 1000 °C, transforma la basura en cenizas y gases de combustión. La combustión de desechos sólidos municipales se lleva a cabo por varias razones, siendo la razón principal la de minimizar el volumen de desechos al convertirlos en escorias y cenizas volantes, más fáciles de manejar y almacenar en

vertederos controlados. Adicionalmente, en este proceso el calor puede ser recuperado y utilizado para la producción de otras formas de energía. (Casanovas, 1996; Pacific Air & Environment, 2002; Página web: Energía, 2006).

II.2.1. TIPOS DE INCINERADORES

Las emisiones provenientes de la incineración de desechos sólidos municipales dependen principalmente de la composición de los desechos, así como del tipo de proceso de combustión utilizado, en este sentido existen tres tipos principales de incineradores “mass burn”, combustores modulares y “refuse-derived fuel”, siendo este último, uno de los más utilizados actualmente, razón por la cual, se utilizará como modelo de referencia en esta investigación para comprender el funcionamiento de los combustores, a partir de su estudio detallado (ob.cit.).

El término de “Combustible Derivado de la Basura” o “Refuse-derived fuel-fired combustors” (abreviado RDF por sus siglas en inglés), se refiere a la basura que es procesada para incrementar su poder calorífico y quemarse tanto en plantas WTE (Waste To Energy) como en plantas termoeléctricas convencionales. El procesamiento consiste en la separación de los materiales inertes, reducción de tamaño, y densificación (peletización). Esto permite la separación de materiales reciclables y peligrosos. El material con mayor densidad es más fácilmente transportado, almacenado, y quemado. El RDF puede ser producido a pequeña escala y transportado y usado en grandes plantas WTE, donde las eficiencias de escala permiten un mejor y efectivo control de emisiones (Página web: Energía, 2006).

Este tipo de incineradores RDF trabaja con la tecnología de lechos fluidizados, con la cual se logra disminuir la emisión de gases contaminantes y la combustión completa de los compuestos orgánicos. Los incineradores de lecho fluidizado contienen una cámara de combustión con un lecho de arena, el cual es

fluidizado por una corriente de aire forzando su camino a través del lecho (Environment Australia, 1999).

Estos sistemas requieren reducciones de la basura a partículas de tamaños por debajo de los 5 cm, así como la separación de materiales inertes como vidrios y metales, antes de ser incinerada. La alimentación se realiza por la parte superior de los lechos fluidizados, los cuales están constituidos por arena. Bajo estas condiciones la combustión es más eficiente, y las temperaturas son más altas permitiendo una mayor recuperación de energía, menores cantidades de materiales no oxidados y menos exceso de aire que las plantas tradicionales (Página web: Energía, 2006).

Los combustores de lecho fluidizado operan a temperaturas en el rango de 830 - 910°C y pueden requerir combustible adicional y quemar materiales con elevado contenido de humedad. Debido a la homogeneidad de las temperaturas existentes en el sistema, la incrustación y los problemas de corrosión son sensiblemente menores. Por otro lado, la operación a temperaturas relativamente bajas en estos incineradores ocasiona una intensa formación de numerosos contaminantes entre los que se encuentran las dioxinas y Furanos (ob.cit.).

Actualmente, los equipos de incineradores de lecho fluidizado que se encuentran en uso son de dos tipos: El de lecho fluidizado intercambiador giratorio y el de lecho fluidizado circulante, que son los incineradores más comunes en instalaciones a gran escala. Un ejemplo de este tipo de incineradores se representa en la figura N° 17.

Estos incineradores operan a altas velocidades de fluidización, lo que permite que el material parcialmente consumido salga del lecho y sea separado de la corriente de gases de combustión por un ciclón. Los materiales sólidos recolectados se retornan posteriormente al lecho fluidizado. Estas características permiten que el material alimentado al RDF pueda tener un aspecto irregular, ya que, el material que

contribución importante del MWC para el reciclado. Los gases de combustión dejan la zona caliente de combustión del horno, y son enfriados rápidamente a bajas temperaturas en la zona de post-combustión, esto se hace, para minimizar la formación de dioxinas. Luego de los bancos de calderas, los gases se desvían al sistema de control de la contaminación del aire (APC). El rol de este sistema es remover los contaminantes del vapor antes de que los gases de combustión sean liberados de la unidad. Las tecnologías APC están evolucionando constantemente para satisfacer los requerimientos del control de emisión que ha sido impuesto por las regulaciones ambientales, pero normalmente estas tecnologías tienen de 4 a 5 etapas, las cuales están diseñadas para remover PCDD/F, metales pesados como el mercurio, partículas y gases ácidos como HCl, así como también para controlar las emisiones de SO_x y NO_x.

En la primera etapa, se enfrían los gases de combustión en una torre de aspersión que puede operar con agua o una lechada de cal viva hidratada, para suministrar una depuración de gases ácidos que salen del vapor de la chimenea. En la torre de aspersión se atomizan los gases en el tope de la misma y las gotas caen por gravedad, se evaporan y reaccionan con (absorben) los gases ácidos. Si la lechada de cal viva se evapora completamente, la torre se opera en modo semi-seco con partículas sólidas, las cuales son recolectadas en el fondo de la torre y las más pequeñas son transportadas por el flujo de gas hacia un colector (bag house), donde ellas son removidas del gas por medio de los filtros. Los gases son enfriados a una temperatura cerca de los 130 °C en los depuradores antes de que sean llevadas hacia los filtros.

Por otra parte se pueden mezclar cantidades de carbón activado con lechada de cal para absorber mercurio y PCDD/F, para así limitar sus emisiones. Los filtros fabricados poseen una alta eficiencia de recolección, debido al mejoramiento en atrapar las partículas pequeñas con la torta de recolección de polvo.

En la figura N° 17 también se indican los puntos de descarga para las cenizas removidas del proceso. La parte de las cenizas que es transportada por el flujo de gases de combustión se llama cenizas volantes. Estas se acumulan sobre los intercambiadores de calor en calderas de desechos, en el fondo de la chimenea por donde pasan los gases de depuración y sobre los filtros fabricados. Las cenizas volantes actúan como catalizador en el proceso de formación de dioxinas y pueden contener de hecho grandes cantidades de PCDD/F sobre su superficie y en los poros. Por otra parte, las cenizas del fondo son recolectadas directamente en el horno, como se ilustra en la figura N° 17. En conclusión, la cantidad de PCDD/F que se emiten en los incineradores con los gases de chimenea dependen fuertemente de la eficiencia de los sistemas de APC y de las condiciones de la combustión.

II.2.2. ETAPAS DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN

La incineración es un proceso que consta de tres fases: oxidación, pirólisis y ataque de radicales. El proceso de oxidación se realiza siempre que haya un exceso de aire suficiente; la pirólisis es un proceso de degradación térmica donde la materia orgánica es destruida o bien reacciona químicamente en ausencia o déficit de oxígeno. Normalmente tiene lugar en zonas de la cámara de combustión donde no se consigue un exceso de aire suficiente. El ataque de radicales es un proceso químico complejo que se produce a altas temperaturas de la llama. Así pues, se pueden dar dos posibles situaciones (Casanovas, 1996):

- Combustión compleja con oxidación parcial.
- Destrucción, no total, con posible escape de gases provenientes de pirólisis que, normalmente son más peligrosos que los productos primitivos.

Un incinerador correctamente diseñado debería, en teoría, transformar los hidrocarburos sencillos solamente en dióxido de carbono y agua. La experiencia práctica demuestra, no obstante, que ni siquiera los mejores sistemas de combustión pueden hacer que la reacción se complete hasta este punto. Durante y después de la combustión, los componentes de los residuos se disocian y recombinan, formando cientos, o incluso miles, de nuevas sustancias llamadas productos de combustión incompleta. La incineración no afecta los metales pesados (plomo, cromo, cadmio, mercurio), los cuales permanecen intactos a la salida del proceso y a su vez catalizan reacciones de formación de productos de la combustión incompleta (Pacific Air & Environment, 2002).

Por esta razón es importante optimizar el funcionamiento de los incineradores, para minimizar la producción de los productos de la pirólisis. Dentro de los compuestos tóxicos generados se encuentran dioxinas altamente cloradas y furanos con menor grado de cloración (Casanovas, 1996).

II.3. REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

Los procesos de refinación pueden clasificarse en: procesos de separación, en donde se aprovechan las propiedades físicas de las materias primas para separarlas en diferentes fracciones sin producir cambios en las estructuras químicas originales del compuesto, y en procesos de conversión, en los cuales toman lugar cambios en la estructura química de los compuestos, para luego efectuar un proceso de separación a fin de obtener los productos requeridos (Fundación Polar, s.f.).

Actualmente, las refinerías de petróleo están empleando una diversidad de procesos de conversión; siendo las principales diferencias entre éstos: la alimentación, la naturaleza de los catalizadores, los procedimientos de regeneración

de los catalizadores cuando aplican y la conformación de la planta, en particular del sistema de reacción (Antos, Aitani y Parera, 1995).

Por ahora, en la industria de la refinación del petróleo sólo ha sido reportada por Beard, una fuente potencial de PCDD/PCDF: la regeneración del catalizador utilizado para el termofraccionamiento catalítico de las grandes moléculas de hidrocarburo, en moléculas más pequeñas y ligeras, es decir, la reformación catalítica de naftas.

Esta investigación se realizó a escala de laboratorio, haciendo uso de un dispositivo en el cual se representaron las condiciones y pasos del proceso de regeneración del catalizador utilizado durante la reformación catalítica de naftas, y las reacciones de compuestos precursores de la formación de las PCDD y los PCDF. No obstante, en el mismo no se contó con datos reales de una refinera de petróleo. Por ejemplo, los compuestos clorados utilizados incluían al Cl_2 y al HCl , los cuales no corresponden con los compuestos utilizados en la sección de regeneración del catalizador en modo continuo. Como resultado de sus experimentos, Beard no pudo encontrar o cuantificar dioxinas y furanos en el proceso de reformación de naftas, mientras que en la sección de regeneración del catalizador, en ciertos casos sí obtuvo trazas de los mismos.

II.3.1. PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

Los motores modernos necesitan combustibles con alto poder antidetonante, pero las naftas extraídas directamente de la destilación primaria del crudo suelen tener moléculas lineales, por lo que tienden a detonar por presión. Este efecto es muy nocivo para los motores que se utilizan actualmente, los cuales necesitan una gran compresión (Página web: Tq.educ., 2006). Por esta razón, se desarrolló el proceso de reformación catalítica de naftas, el cual se encarga de "reformar" dichas moléculas

lineales en ramificadas y cíclicas, ya que, al ser más compactas no detonan por efecto de la presión, esto mejora la calidad en cuanto al octanaje de la nafta pesada, para ser mezclada en gasolinas de motor de gran rendimiento (De Raas y otros, 1986).

La reformación 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 (Página web: Tq.educ., 2006) y cuyo uso está extendido a nivel mundial.

En la práctica industrial, los reformadores son típicamente operados para obtener un producto con un determinado valor de RON (Research Octane Number). Las condiciones de operación de una unidad de reformación se describen usualmente en términos de la severidad, lo cual se refiere básicamente a la mayor o menor temperatura de operación que se tenga en el reactor. A medida que el catalizador se desactiva, la severidad del proceso debe ser incrementada para compensar la pérdida de la actividad del catalizador. De esta manera, el número de octano puede ser mantenido en el nivel deseado (Antos y otros, 1995).

Los reformadores comerciales básicamente procesan naftas pesadas vírgenes y craqueadas de una variedad de características, 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. Las bajas presiones de operación, se aplican principalmente tanto en las tecnologías de reformación con regeneración completa como en las de regeneración continua del catalizador, las cuales serán explicadas más adelante.

Por lo tanto, el proceso de reformación catalítica de naftas requiere someter a la nafta a reacciones químicas complejas a altas temperaturas (450 – 530 °C) y

presiones bajas o medianas (3,5 – 35 atm), para obtener un producto con alto contenido de aromáticos, principalmente benceno, tolueno y xilenos (conocidos comúnmente como BTX), los cuales son de gran utilidad en la industria petroquímica, y en un menor grado, isoparafinas (De Raas y otros, 1986), compuestos de alto número de octano y por ende de mejor capacidad antidetonante (Página web: Tq.educ., 2006).

Esto se logra mediante la deshidrogenación de compuestos alifáticos (alcanos), tanto de cadena abierta como cíclicos, de la siguiente manera: las parafinas son isomerizadas y convertidas a naftenos, y éstos son subsecuentemente convertidos a aromáticos. Por otra parte, las olefinas son saturadas para formar parafinas, las cuales reaccionan para formar naftenos y luego aromáticos. En la figura N° 18 se muestra esto esquemáticamente de forma general.

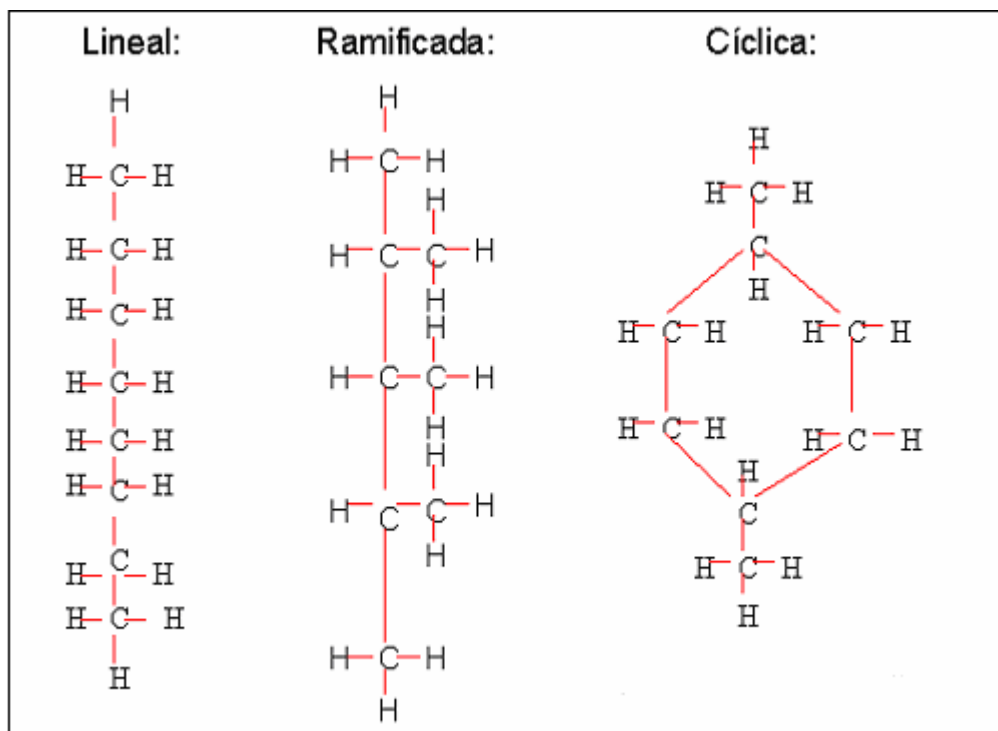


Figura N° 18. Transformación de las moléculas que intervienen en el proceso de reformación catalítica de naftas (Fundación Polar, s.f.)

Adicionalmente, en la figura N° 18 también se puede observar que el número de átomos de carbono de los constituyentes de la carga no varía. Como se observa, el octano se transforma en 2,3,4-metilpentano, y este a su vez se transforma en 1,4-metilciclohexano. Los aromáticos presentes en la alimentación permanecen esencialmente sin ningún cambio.

Otra característica importante del proceso de reformación es que, como consecuencia de las reacciones que en él toman lugar, se generan cantidades importantes de hidrógeno que es utilizado en el mismo reformador, así como en otras unidades de Hidrotratamiento de la refinería.

En la tabla N° 6, 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.

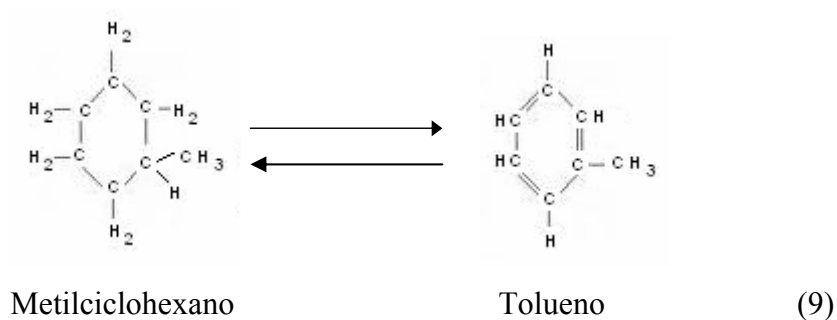
Tabla N° 6. Aromáticos y Olefinas en la Gasolina (Gary y Handwerk, 2001)

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

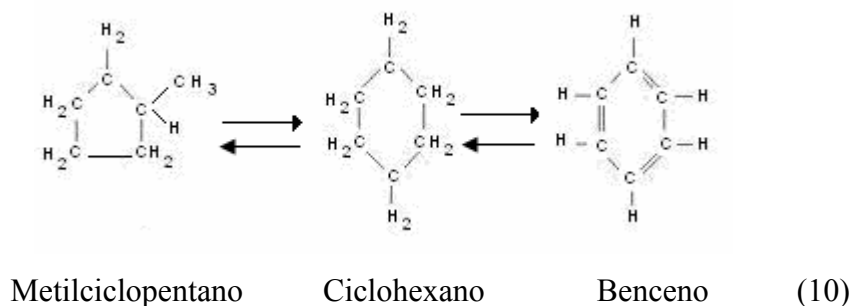
Las cuatro reacciones principales que toman lugar durante la reformación son: deshidrogenación de naftenos a aromáticos, deshidrociclización de parafinas a aromáticos, (estas dos primeras envuelven la generación de hidrógeno), isomerización e hidrocraqueo.

- 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 principales reacciones de deshidrogenación son:

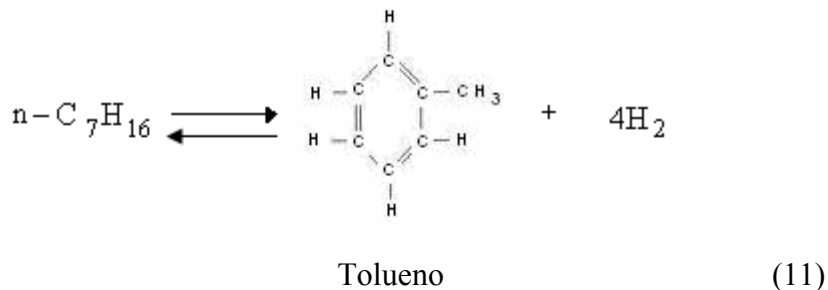
1. Deshidrogenación de alquilciclohexanos a aromáticos:



2. Deshidroisomerización de alquilciclopentanos a aromáticos:



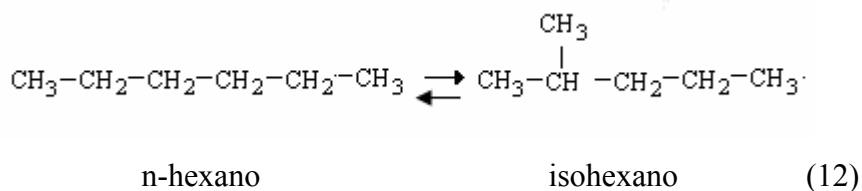
3. Deshidrociclización de parafinas a aromáticos:



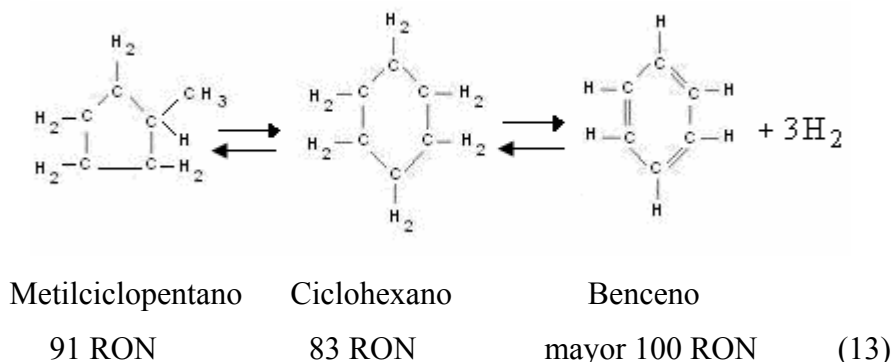
La deshidrogenación de los derivados del ciclohexano es una reacción mucho más rápida que las de deshidroisomerización de alquilociclopentanos o la de deshidrociclización de parafinas, no obstante, las tres reacciones ocurren simultáneamente y son necesarias para obtener las proporciones de aromáticos 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.

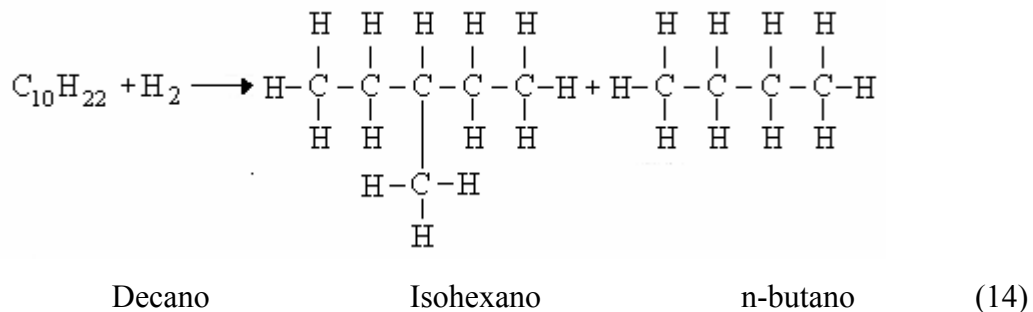
1. Isomerización de parafinas normales a isoparafinas:



2. Isomerización de alquilociclopentanos a ciclohexanos, y la posterior conversión a benceno:



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



Además de las reacciones descritas, 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 y causan una reducción en la actividad y selectividad de los productos deseados en el proceso. Como consecuencia de esto se produce una reducción en el octanaje de los mismos.

Las 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 pre-tratamiento de la alimentación, sección de reacción y sección de separación y estabilización del producto.

II.3.1.1. Pretratamiento 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 de la alimentación 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 catalizador puede tolerar solo unas partes por billón de los venenos permanentes. Se manejan distintas especificaciones de tolerancia de venenos dependiendo el tipo de catalizador que se utilice. Sin embargo, las especificaciones que usualmente se sugieren para la alimentación de reformadores que usan catalizadores monometálicos son las siguientes (Antos y otros, 1995):

$$\text{Pb} + \text{As} + \text{Cu} < 20 \text{ ppb}$$

$$\text{S} \leq 10 \text{ ppm o } 5 \text{ ppm en severidad alta}$$

$$\text{N} \leq 1 \text{ ppm}$$

$$\text{H}_2\text{O} \leq 4 \text{ ppm}$$

El hidrotratamiento de las naftas envuelve una reacción en fase vapor con hidrógeno sobre un catalizador tipo Co-Mo/Al₂O₃ seguida de una etapa de enfriamiento, una etapa de separación gas-líquido y finalmente la remoción por despojamiento del H₂S y el NH₃ de la nafta hidrotratada. 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 (ob.cit.).

II.3.1.2. Sección de Reacción.

La sección de reacción de los reformadores convencionales consiste de un conjunto de varios reactores en serie, con hornos recalentadores entre sí, y en este sentido con frecuencia se requiere un tren de tres o cuatro reactores 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 reciclaje 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. No obstante, esta operación es difícil de llevar a cabo a causa del gran número de reacciones que suceden. En su lugar, 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 más o menos constante (ob.cit.).

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 hidrocrqueo (exotérmica); de allí que por lo general se observan solo pequeños cambios en la temperatura, los cuales son atribuidos a las reacciones exotérmicas de hidrocrqueo que toman lugar en este reactor. 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 y otros, 1995; Juárez y otros, 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 su regeneración.

Los cambios en los diseños del proceso van frecuentemente acompañados por la modificación del catalizador para mejorar su desempeño y lograr alguno de los siguientes objetivos:

- Un rendimiento y octanaje más alto en el reformado.
- Una regeneración del catalizador más eficiente.
- Una vida del catalizador más larga y aumento de la estabilidad de su superficie.
- Menor presión de operación y menor reciclo de hidrógeno.

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 básicamente a que por el diseño de sus internos resultaban más económicos. 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. Los catalizadores de reformación pueden venir en forma ya sea de extrudados o

de esferas de tamaño adecuado (ej. 1/16" ó 1/8"), con el propósito de evitar limitaciones de difusión y tener caídas de presión aceptables.

El tipo de catalizador utilizado (monometálico o bimetálico) tiene un efecto significativo sobre el desempeño de la sección de reacción. En general, el catalizador consiste en una fase metálica dispersa sobre un soporte sólido ácido. Tanto la actividad como la selectividad y la estabilidad del catalizador son factores claves del proceso de reformación. La ventaja del catalizador bimetálico sobre el monometálico es su mayor estabilidad bajo las condiciones de reformación. 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.

Las variables de proceso de una unidad de reformación son establecidas con base en la termodinámica y la cinética de las distintas reacciones en su mayoría endotérmicas, que toman lugar, así como las características de la alimentación. Las alimentaciones usuales para las unidades de reformación son naftas con un rango de ebullición de 92-227 °C. La composición de la alimentación tiene un efecto altamente importante en la temperatura del reactor, rendimiento y el octanaje del producto reformado (Antos y otros, 1995).

II.3.1.3. 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 C₁-C₄. 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 reciclaje por mol de nafta. La producción neta de hidrógeno puede ser purificada o no, dependiendo del uso que se le vaya a dar, para luego ser enviada a otras unidades de la refinería que lo requieran (ob.cit.).

El producto líquido, comúnmente conocido como reformado, consiste de una mezcla de hidrocarburos C₅ a C₁₀. El reformado crudo es enviado a un estabilizador de producto, donde los hidrocarburos más volátiles y livianos (C₁-C₄) son removidos del producto líquido. 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 de gaseosa (ob.cit.).

II.3.2. TECNOLOGÍAS DE REFORMACIÓN CATALÍTICA

Los procesos de reformación catalítica de naftas están, generalmente, clasificados en tres tipos: semiregenerativo, cíclico (regenerativo completo), o proceso regenerativo continuo. Esta clasificación se realiza de acuerdo al tipo o a la tecnología de regeneración del catalizador que se utilice en el proceso.

- Proceso Semiregenerativo

El proceso semiregenerativo se caracteriza por tener una operación continua por un extenso período de tiempo. En esta tecnología el catalizador es utilizado alrededor

de un año, durante el cual va perdiendo actividad debido a la deposición del coque, razón por la que tiene que ser regenerado. Para llevar a cabo esta operación, se hace una parada de planta para regenerar al catalizador *in situ*.

La regeneración es llevada a cabo a baja presión (aproximadamente 8 atm) con aire como fuente de oxígeno. El desarrollo de catalizadores de reformación bimetálicos y multimetálicos con la capacidad de tolerar altos niveles de coque ha permitido a las unidades semiregenerativas operar en un rango entre 14-17 atm, con largos ciclos de operación similares a los obtenidos a altas presiones (ob.cit.).

Los reformadores semiregenerativos están conformados por lo general por tres reactores en serie. En algunos casos se incorpora un cuarto reactor con el fin de permitir un incremento, ya sea en la severidad o en la capacidad de procesamiento, sin afectar la duración del ciclo. Mientras mayor sea la duración del ciclo que se requiera, mayor será la cantidad de catalizador a utilizar.

El octanaje de la nafta reformada que se obtiene en este proceso está usualmente en el rango de 85-100 RON, dependiendo de la optimización entre la calidad de la alimentación, especificaciones de las gasolinas que la refinería requiere producir, cantidades requeridas y condiciones de operación necesarias para llevar a cabo un ciclo en el tiempo planificado (6 meses a 1 año) (ob.cit.).

En la figura N° 19 se muestra un esquema del proceso de reformación semiregenerativo. La nafta hidrotratada entra a la sección de reacción, la cual está conformada por un tren de tres reactores, con calentadores entre cada uno de ellos. El efluente de esta sección es separado en dos corrientes, una rica en hidrógeno que es enviada como reciclaje para mezclarse con la nafta alimentada, y la otra es el reformado. El reformado va a una columna de estabilización, en donde se retira el gas del producto.

manera, solo un reactor a la vez queda fuera de operación para su regeneración, mientras el proceso continúa. Usualmente todos los reactores son del mismo tamaño.

El proceso cíclico puede ser operado a bajas presiones, con alimentaciones de rango de ebullición más amplio, y una menor relación hidrógeno/alimentación. La velocidad de deposición de coque a estas bajas presiones y mayor severidad en cuanto al octanaje RON requerido (100-104), es tan alta que el catalizador de cada reactor se desactiva en intervalos de tiempo que van de una semana a un mes (ob.cit.).

El diseño del proceso cíclico se aprovecha de las bajas presiones para obtener un mayor rendimiento de reformado C_5^+ y mayor producción de hidrógeno. En este caso, la actividad global del catalizador, las conversiones y la pureza de hidrógeno varían menos con el tiempo que en las unidades semiregenerativas. No obstante, el proceso tiene como desventaja que todos los reactores frecuentemente son sometidos de manera periódica y alternada a una atmósfera reductora durante la operación normal y a una atmósfera oxidante durante la regeneración. El modo operacional denominado tipo “swing” que utiliza esta tecnología requiere de una estrategia compleja y altamente segura, y necesita que todos los reactores sean de un mismo tamaño para hacer posibles tantos reemplazos o cambios entre ellos.

En la figura N° 20 se muestra un esquema del proceso de reformación cíclico. La alimentación es precalentada en un horno antes de entrar a la sección de reacción, la cual está compuesta por un tren de tres reactores, con un calentador entre cada uno de ellos, y un reactor tipo “swing”, el cual va a sustituir al reactor cuyo catalizador esté siendo regenerado. El producto obtenido de esta sección es dividido en dos corrientes, una gaseosa, la cual está compuesta principalmente por hidrógeno, y la otra líquida, la cual es el reformado que luego es enviado a estabilizar.

Las tecnologías comerciales de reformación cíclica que están actualmente bajo licencia son Powerforming y Ultraforming.

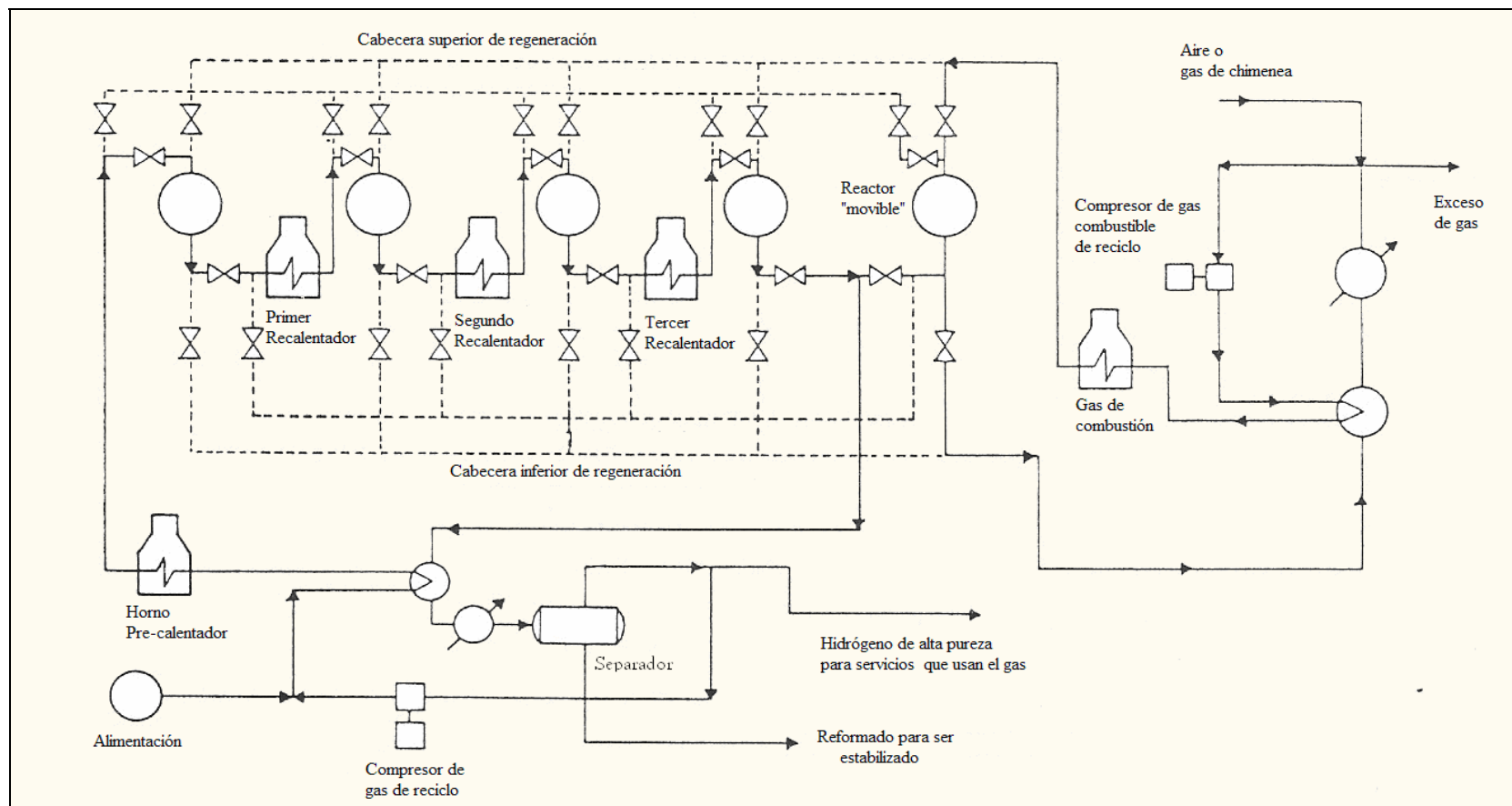


Figura N° 20. Diagrama de flujo del Proceso de Reformación Cíclico (Antos y otros, 1995))

○ Proceso de Reformación con regeneración continua del catalizador (CCR)

El proceso de reformación con regeneración continua, mayormente conocido por sus siglas en inglés CCR (Continuous Catalytic Reforming), tiene por objetivo producir mayores cantidades de reformado de alto octanaje e hidrógeno de mayor pureza, operando en un modo totalmente continuo. Durante el proceso, se remueven cantidades pequeñas de catalizador del último reactor en operación y se pasan a una sección de regeneración, y una vez regeneradas son retornadas al primer reactor.

Este proceso se caracteriza por utilizar un catalizador con muy alta actividad, lo que reduce los requerimientos de cantidad y consumo del mismo. El modo de operación CCR, permite operar a severidades similares o superiores a las del proceso cíclico, pero sin tener las desventajas de este último (Antos y otros, 1995).

En la figura N° 21 se puede observar un esquema del proceso de reformación con regeneración continua del catalizador. La carga de nafta hidrotratada es precalentada antes de entrar a la sección de reacción, la cual está conformada por cuatro reactores apilados uno sobre otro. La corriente de nafta que sale de cada reactor es extraída y se hace pasar por los calentadores y luego es enviada al siguiente reactor. El producto es dividido en dos corrientes, una líquida y otra gaseosa, la corriente gaseosa está conformada principalmente por hidrógeno, el cual es el gas de reciclo que se mezcla con la alimentación. La corriente líquida es el reformado, que es enviado a la sección estabilizadora.

En este flujograma del proceso se puede notar que la regeneración del catalizador es una sección de la misma planta de reformación de naftas, el catalizador que sale del cuarto reactor es removido y enviado al tope de la torre de regeneración, en la cual el catalizador es regenerado y retornado al tope del primer reactor de la sección de reacción, como se explicará más adelante en mayor detalle.

En vista de que el proceso en modo CCR es la tecnología con la que están siendo diseñados la mayoría de los reformadores, desde hace unos 15 años, y además es objeto de nuestro estudio, se dará a continuación una explicación más detallada de la misma.

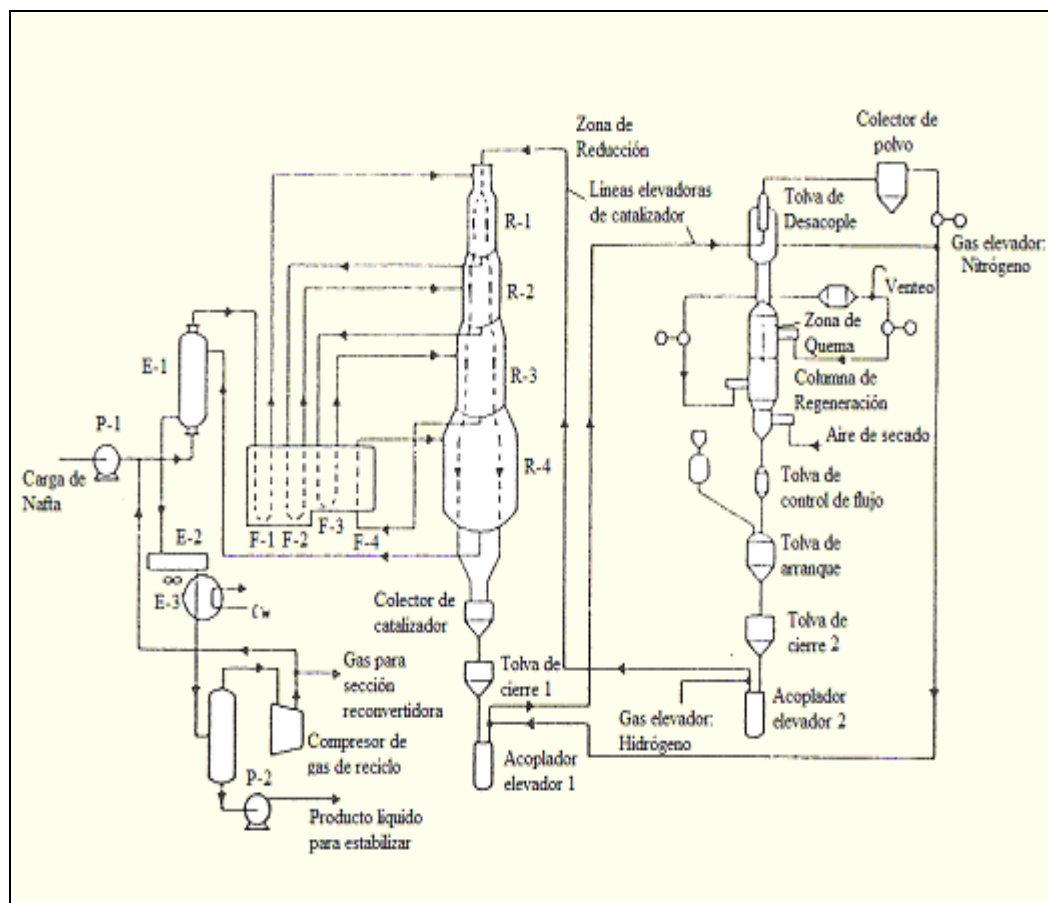


Figura N° 21. Diagrama de flujo del proceso UOP, con regeneración continua del catalizador (Antos y otros, 1995).

II.3.3. PROCESO DE REFORMACIÓN EN MODO CCR (Continuous Catalytic Reforming)

A finales de los años 60, la compañía UOP (Universal Oil Products) comenzó a desarrollar estudios sobre el concepto de reformación catalítica continua (CCR), el cual surgió de la necesidad anticipada de producir gasolinas sin plomo, lo cual requería producir grandes cantidades de reformado de alto octanaje e hidrógeno de alta pureza en forma continua. Estos objetivos requerían disponer de un proceso a baja presión con regeneración continua del catalizador (Juárez y otros, 2001).

Existen diversas razones que justifican el uso de la regeneración continua del catalizador en los procesos de reformación catalítica de naftas. Dado que el proceso es continuo, no hay paradas de planta, como en el caso del proceso semiregenerativo, ni pasos de un ambiente reductor (reformación) a uno oxidante (regeneración) como en el proceso cíclico, en el cual se requiere un enfriamiento y una purga con N_2 para pasar a ambiente reductor, vacío para pasar a ambiente oxidante y nuevamente un enfriamiento y una purga con N_2 para pasar a ambiente reductor. Frente a esto, la regeneración continua es muchísimo más sencilla o práctica.

Otra ventaja que tiene el modo de operación en continuo es que el catalizador está bajo condiciones de operación por períodos cortos, por lo que la deposición de coque sobre su superficie es relativamente baja, de allí que los riesgos son menores. Por otra parte a la mayor producción de reformado de alto octanaje e hidrógeno de alta pureza, en forma continua, se contrapone una complejidad mayor del proceso y también mayores costos de capital y de operación para el proceso continuo. Mientras que adicionalmente, otros factores tales como menores pérdidas de producción y menores probabilidades de accidentes favorecen el proceso continuo. En resumen, el desarrollo de este proceso ha sido exitoso.

La primera unidad de reformación catalítica de naftas basada en el concepto o la tecnología CCR, fue construida en 1971 (Antos y otros, 1995). La idea central se basó en trabajar a baja presión, condición bajo la cual el sistema semiregenerativo requería regenerar cada 25 días, lo que no resultaba económico. Además, debido a la desactivación por formación de coque en ese período tendría que aumentarse la temperatura para mantener la generación de aromáticos y por ende el octanaje de reformado, y caería la selectividad quedando el catalizador desactivado. Una posibilidad conveniente es que el catalizador trabaje sólo 2 días. Así se tendría un catalizador que se comporta de una manera similar al fresco, y que trabaja a menor temperatura y con buena selectividad, sin que sea necesario aumentar la temperatura y causar daños continuos al catalizador. Además en ese corto período de operación se deposita poco coque sobre el catalizador.

Se han propuesto varios sistemas de trabajo de regeneración continua, básicamente estos sistemas proponen una sección donde se realiza el reformado (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, usándose hidrógeno para volver el catalizador al reactor. Dado que la atmósfera en los reactores es reductora y en el regenerador oxidante, es necesario usar un sistema de compuertas para transferir las partículas de una a otra atmósfera. Para este propósito se utilizan 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 y otros, s.f.).

El proceso CCR usa reactores sobrepuestos con flujo radial y una sección de regeneración continua del catalizador para mantener una operación de reformación en modo continuo y estable, y asegurar condiciones de proceso óptimas: funcionamiento del catalizador fresco, baja presión en el reactor y recirculación mínima de gas. 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 está en que el catalizador es removido continuamente del último reactor y transferido al regenerador, y una vez regenerado es retornado al tope del reactor apilado, manteniendo una calidad cercana al catalizador fresco. Adicionalmente, el catalizador removido es regenerado en la torre de regeneración. Esto se puede observar en la figura N° 21, la cual fue detallada anteriormente, en la cual se muestra un esquema del proceso de reformación continua (CCR).

Las operaciones típicas de operación del diseño actual del proceso UOP CCR son: Presión: 6,8 atm; LHSV, 1,6 h⁻¹; Relación: H₂/Carga 2-3 molar; y octanaje del producto 100-107 RON. El uso simultáneo de la tecnología CCR y catalizador bimetalico ha dado a UOP un liderazgo como licenciante del proceso de reformador catalítico.

La tecnología UOP es usada en más de 40% de todas las instalaciones de reformación, con más de 700 unidades de servicio alrededor del mundo. Las capacidades individuales de estas unidades están en el rango de 150 a 63000 BPSD (Antos y otros, 1995).

Es importante señalar que en Venezuela existe una de estas unidades CCR específicamente en la Refinería Cardón del Centro de Refinación Paraguaná, Estado Falcón, la cual está en operación desde 1996.

III. REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR EN EL PROCESO CONTINUO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS (CCR)

Durante el proceso de reformación catalítica de naftas ocurre la formación de depósitos carbonáceos sobre la superficie del catalizador, siendo esto, una reacción no deseada, ya que, tales depósitos desactivan gradualmente el catalizador, al bloquear sus sitios activos. Con el propósito de compensar esta pérdida en la actividad, la práctica industrial más común es incrementar la temperatura de operación. No obstante, después de cierto tiempo, es necesario regenerar el catalizador para buscar restaurar sus propiedades originales.

La regeneración del catalizador se realiza en varios pasos, siendo la operación de quema del carbón de la superficie del catalizador la etapa que consume más tiempo, y puede verse afectada por diversos factores, los cuales han sido estudiados por diferentes autores, en experimentos realizados con grafito, entre los mismos se pueden citar (Antos y otros, 1995):

Weisz y Goodwin (ob.cit.) 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. Baker et al. (ob.cit.) realizaron un trabajo en el cual se amplió esta idea, y se mostró la capacidad del platino para catalizar la oxidación del grafito a 500 ° C. Esto es de gran importancia para los catalizadores del proceso de reformación, porque a temperaturas mayores a 500 ° C, la sinterización del platino puede convertirse en un problema, dado que conlleva a la pérdida de área activa del catalizador, debido a las altas temperaturas. De esta manera, se puede decir que el catalizador puede ser regenerado satisfactoriamente a temperaturas que se encuentren por debajo de la temperatura de sinterización.

III.1. QUÍMICA DE LA DEPOSICIÓN DEL CARBÓN SOBRE CATALIZADORES DE REFORMACIÓN

El catalizador de reformación de UOP contiene metales impregnados en una base de alúmina, pudiendo utilizarse una amplia variedad de éstos, siendo el platino el metal principal. La base de alúmina actúa como un soporte para el metal y para el cloruro.

En los reactores de reformación, tanto el metal como la base, ayudan a catalizar las reacciones deseadas, por lo tanto se le consideran bifuncionales. La función metálica del catalizador de reformación está representada por el platino, o por sistemas bimetálicos que contienen además de platino, Re, Ir, Sn, Ge, etc., como segundo componente, esta fase metálica está dispersa sobre un soporte de alúmina clorada, que provee la función ácida. 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 y otros, 1995).

El desempeño óptimo del catalizador es consecuencia de un balance adecuado entre las dos funciones catalíticas. Si no hay un buen balance entre las mismas, se ve afectada la selectividad y la actividad del catalizador y, como resultado, la calidad del producto de la sección de reacción disminuye.

Finalmente y además de sus adecuadas propiedades catalíticas, el catalizador también tiene fuertes propiedades físicas, pues es especialmente manufacturado para hacerlos resistentes a la atrición.

Las reacciones no deseadas que ocurren durante la reformación catalítica de naftas, conducen a la formación de residuos carbonáceos o coque, sobre la superficie

del catalizador. La desactivación del catalizador debida a la formación del coque, es un proceso complejo que afecta a la mayoría de las reacciones catalíticas orgánicas. Adicionalmente, debido al coque, si el catalizador no es reemplazado periódicamente es necesario realizar paradas periódicas para la regeneración del catalizador coquificado.

Normalmente se le da el nombre de coque a un conjunto de estructuras que tienen la cualidad de ser lo suficientemente complejas como para ser muy estable a las temperaturas de operación del proceso de reformación catalítica de naftas.

Cada uno de los pasos de la operación de la sección de regeneración del catalizador, debe ejecutarse bien 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.

Las condiciones necesarias para la regeneración del catalizador dependen de la reactividad del coque. La naturaleza y la variación de los depósitos de coque tiene un efecto significativo en las condiciones de quema del mismo, y como resultado de esto, el grafito ha sido usado algunas veces como un modelo para establecer el mecanismo de la quema del coque. Otros factores y variables importantes que necesitan ser tomadas en consideración son: sus mecanismos de formación y su comportamiento en la gasificación (ob.cit.).

Los resultados experimentales sugieren que la deposición inicial del coque ocurre es sobre los cristales metálicos y sus alrededores, continuando sobre el soporte de alúmina clorado. Un mecanismo de la formación de coque involucra las ambas funciones, metálica y ácida, el mismo contiene la actividad de deshidrogenación sobre el metal para formar compuestos insaturados, los cuales son precursores de coque altamente reactivos, y también contiene la actividad de condensación sobre las partes ácidas donde los precursores reactivos del coque reaccionan para producir el

mismo. Como resultado de este mecanismo, se tiene que para este tipo de catalizador (bifuncional) 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. También se ha notado que el coque sobre el metal es hidrogenado más fácilmente y eliminado en primer lugar durante el proceso de regeneración, mientras que el coque depositado sobre el soporte requiere de un período de tiempo más largo y más altas temperaturas para que pueda ser removido (ob.cit.).

III.2. REGENERACIÓN DE CATALIZADORES DE REFORMACIÓN COQUIFICADOS

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

1. Eliminación del coque por quema controlada con aire.
2. Rejuvenecimiento del catalizador, lo cual comprende:
 - a) Restauración de la función ácida y dispersión metálica por cloración.
 - b) Reducción con hidrógeno.
 - c) Pasivación por sulfuración.

La reactividad del catalizador coquificado durante la regeneración depende de la estructura del coque, la cual a su vez, depende de la naturaleza del catalizador y de las condiciones de reacción.

III.2.1. COMBUSTIÓN DEL COQUE POR QUEMA CONTROLADA CON AIRE.

La quema del coque depositado sobre el catalizador se realiza en presencia de oxígeno y puede ser complicada 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, y es el coque más pobre en hidrógeno.

La quema del coque se ve acelerada debido a la presencia del platino. A medida que la proporción metal-ácido es mayor, la temperatura de quema del coque es más baja. Baccaud et al. (Antos y otros, 1995), encontró que el Pt reduce la temperatura de oxidación del grafito. Otra razón de este comportamiento, es decir, la reducción de temperatura en la quema del coque, es el hecho de que cuando se está en presencia de grandes cantidades de platino, el coque se polimeriza en menor grado a causa de la acción catalizadora del Pt en la hidrogenación de los precursores del coque, lo cual ocurre durante la reacción. Los depósitos menos polimerizados se oxidarán a una temperatura menor.

Otro efecto importante durante la reacción 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.

III.2.2. REJUVENECIMIENTO DEL CATALIZADOR (Antos y otros, 1995)

El objetivo del rejuvenecimiento del catalizador de reformación, es devolver el 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, es decir, devolverlos a su estado reducido, aumentar los niveles de dispersión del metal, y llegar al nivel óptimo de la función ácida, lo cual se hace con adiciones controladas de compuestos clorados.

Para llevar a cabo estos objetivos, los pasos generales a seguir son: redispersión, reducción y sulfuración.

III.2.2.1. Redispersión

El objetivo de la operación de redispersión es restaurar la distribución cristalítica del metal a sus condiciones iniciales, es decir, cuando el catalizador está fresco. Los catalizadores de reformación son susceptibles a la sinterización, y como los cristales de metal aumentan su diámetro (más de 10 Å) debido a esto, 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 poniéndolo en contacto con una mezcla de oxígeno y compuestos clorados.

El cloro no solo 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

$Pt^{4+}Cl_x \cdot Al_2O_3$, 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 O_2-Cl_2 o Cl_2 , 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/Al_2O_3 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. El cloro presente en el soporte es suficiente para que ocurra la redispersión.

La técnica utilizada en las plantas industriales, requiere de una circulación continua de gas de regeneración, el cual contiene normalmente de 5 a 6 mol % de oxígeno, con una inyección de compuestos clorados durante un período de aproximadamente 4 horas, manteniendo la temperatura del catalizador dentro de un rango de 480 °C- 510 °C.

III.2.2.2. Reducción

Después de realizarse el proceso de redispersión, los metales presentes en la superficie del catalizador, normalmente se encuentran en un estado de oxidación, y para que el catalizador quede activo para la operación de reformación es necesario que los óxidos metálicos sean reducidos a su estado metálico. La operación de reducción es realizada en presencia de hidrógeno a temperaturas que se encuentran en el rango de 450 a 500 °C. Para llevar a cabo esta operación, normalmente el primer paso es enfriar el reactor y remover las trazas de oxígeno. Para este propósito, la unidad es despresurizada y el oxígeno removido es conducido por medio de una purga con nitrógeno. Todavía se encuentra en discusión la calidad del hidrógeno utilizado para el paso de la reducción. Algunos operadores creen que es necesario el uso de un hidrógeno de alta pureza, pero todavía existe un uso bastante acentuado de

vapores con 90-95 % de pureza de hidrógeno, el cual se utiliza para el mismo propósito.

III.2.2.3. Sulfuración

Los catalizadores de la reformación contienen algunos lados que son extremadamente activos, 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.

III.3. DESCRIPCIÓN DE LA SECCIÓN DE REGENERACIÓN DE LA UNIDAD CCR DEL CENTRO DE REFINACIÓN DE PARAGUANÁ (CRP) (MU, s.f.)

La sección de Regeneración continua del Catalizador de la unidad de Reformación Catalítica de Naftas (CCR) diseñado por la compañía UOP, consta de un conjunto de equipos integrados que están separados, pero conectados el sistema de reacción, y desarrolla dos funciones principales: favorece la circulación y la regeneración del catalizador en un circuito continuo, permitiendo así, operar la sección de reacción a una alta severidad.

En primer lugar, el catalizador gastado del último reactor de reformación, es enviado hacia la sección de regeneración. En esta sección, el catalizador gastado se regenera en 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. Finalmente, el catalizador es enviado de vuelta al primer reactor de reformación.

En la figura N° 22, se presenta un diagrama simplificado de la sección de regeneración, que se utilizará como base para explicar el equipo y la línea de flujo que sigue el catalizador en el mismo. Los primeros tres pasos de la regeneración, se llevan a cabo en la Torre de Regeneración, mientras que el cuarto paso ocurre en la Tolva de Cierre.

III.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

III.3.1.1. 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, se hace circular al acoplador elevador, en el que se inyecta hidrógeno producido en el reformador, para empujar el catalizador hacia la tolva de desacople, a la cual se inyecta una corriente de gas elutriador, que 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 donde se utiliza Nitrógeno para desplazar hidrógeno e hidrocarburos livianos contenidos en el catalizador, para finalmente llegar a la torre de regeneración, como se puede observar en la figura N° 22.

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 pantalla interna y una pantalla externa, las cuales tienen la disposición de una malla para permitir el contacto del gas con el lecho de catalizador. Ambas pantallas están construidas especialmente para proveer un flujo de gas de quema uniforme, que está enriquecido con aire, y una quema de coque alrededor de toda la Zona. En el interior de la pantalla interna se tienen termocuplas especiales para medir la temperatura en varios

puntos del lecho de catalizador, ya que, la temperatura del lecho es que la que indica como se está llevando a cabo la quema del coque.

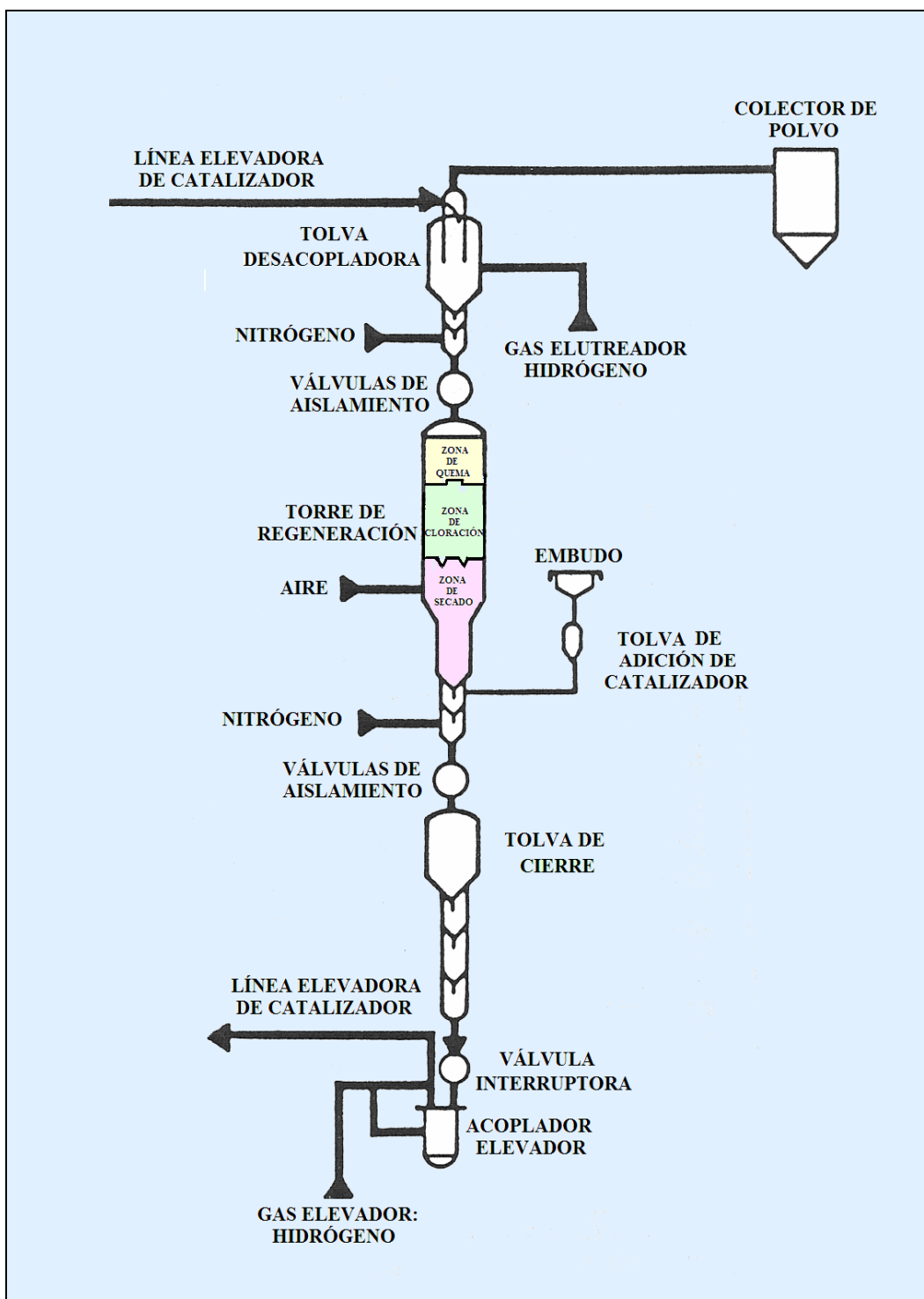


Figura N° 22. Torre de Regeneración (MU, s.f.)

Las pantallas están ensambladas especialmente para minimizar el rompimiento del catalizador. No obstante, estas pantallas deben ser limpiadas periódicamente para asegurar el buen flujo de gas a través de ellas.

Debajo de las pantallas 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 sujetado la Torre de Regeneración. El deflector está diseñado especialmente para proveer un flujo de gas uniforme alrededor de la Zona de Cloración.

Debajo de 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 de la Zona de Secado, para que así haya una inyección fija de aire al gas de la Zona de Quema.

A continuación el catalizador pasa a la zona de desacople y de purga, en donde nuevamente se utiliza nitrógeno para desplazar hidrógeno e 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.

III.3.1.2. Tolva de Cierre (Reducción)

Como se observa en la figura N° 22, el catalizador entra por el tope de la Tolva de Cierre donde toma lugar la etapa de Reducción y puede ser dividida en dos secciones: una superior, denominada zona de reducción, en la que los metales dispersos en el catalizador se reducidos con hidrógeno; y una inferior que a su vez puede ser dividida en tres zonas más pequeñas: la primera, ubicada en el tope, se denomina Zona de Desacople, la zona intermedia o Zona de Tolva de Cierre, y la zona del fondo 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.

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.

En esta zona existen varias termocuplas especiales que miden la temperatura en varios puntos del lecho catalizador. Estas temperaturas de lecho dan una indicación de la reducción que se está llevando a cabo.

III.3.2. DESCRIPCIÓN DE LAS ETAPAS DEL PROCESO GLOBAL DE REGENERACIÓN.

A continuación se explicarán en mayor detalle cada una de las zonas que conforman la regeneración del catalizador en el proceso CCR, las cuales están diseñadas para ayudar o favorecer ciertas reacciones químicas.

III.3.2.1. Zona de Quema

En esta zona se lleva a cabo la combustión del coque depositado en el catalizador, dando como productos dióxido de carbono y agua. La quema, ocurre a medida que el catalizador se desplaza a través de dicha zona, y debería ser completa cuando el catalizador sale de la misma. El oxígeno requerido por esta reacción proviene del aire utilizado en la Zona de Cloración.

Como se observa en la figura N° 23, el catalizador entra y fluye en sentido descendente y el gas caliente de regeneración fluye radialmente desde afuera hacia el interior del lecho catalizador.

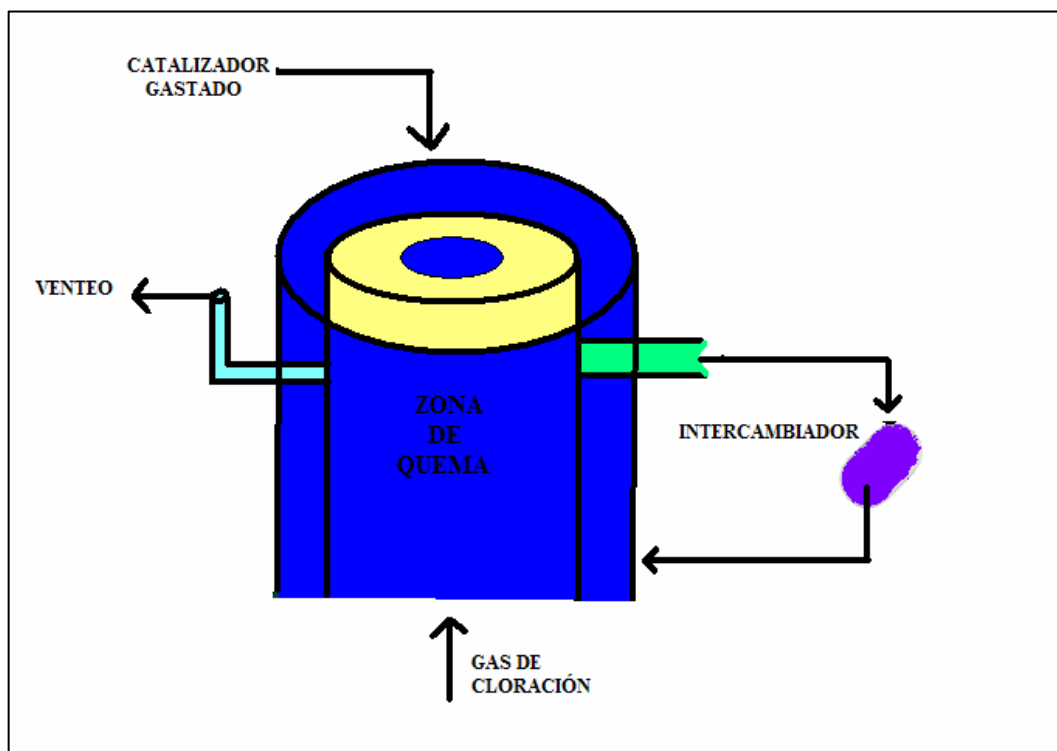


Figura N° 23. Torre de Regeneración - Zona de Quema (MU, s.f.)

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.

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.

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

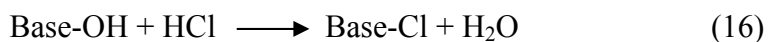
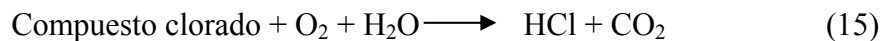
III.3.2.2. Zona de Cloración

La Zona de Cloración se encuentra debajo de 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 N° 24 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.

Al gas que proviene de la Zona de Secado se le inyecta una corriente de percloroetileno, esta mezcla de aire con el compuesto clorado, pasa por el calentador y finalmente es inyectado como Gas de Cloración a la temperatura apropiada para esta Zona. Los gases calientes de la cloración ascienden a través del lecho catalizador y dejan esta zona, para entrar en la Zona de Quema.

La temperatura recomendada para la cloración del catalizador es 510 °C.

En la Zona de Cloración ocurren las siguientes reacciones:



Durante la operación normal, el cloro contenido en el catalizador oxidado se mantiene entre 1,1 y 1,2 % en peso. Este es un rango óptimo para la función básica del catalizador.

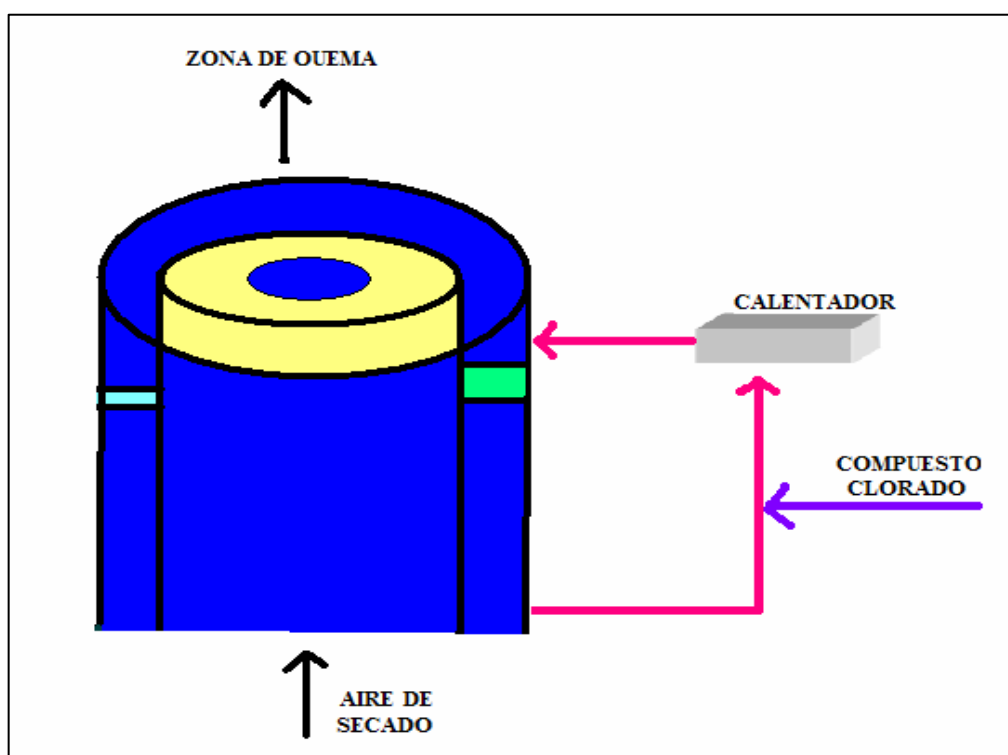


Figura N° 24. Torre de Regeneración - Zona de Cloración (MU, s.f.)

III.3.2.3. 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 N° 25 se muestra un esquema de la Zona de Secado, en donde el catalizador entra y 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 mismo pasa a través de un secador para dejarlo con un menor contenido de humedad y a continuación se calienta para llegar a una temperatura apropiada (560-570 °C) de entrada a la Torre de Regeneración. El gas de secado caliente fluye en contracorriente con el catalizador, provocando el secado del mismo.

El aire que viene de la Zona de Secado se divide en dos corrientes, cuyos flujos dependen del aire que se necesita para la quema del coque. El flujo de aire necesario para quemar el coque entra en la zona de Cloración, mientras que el exceso de aire sale de la Torre de Regeneración (venteo).

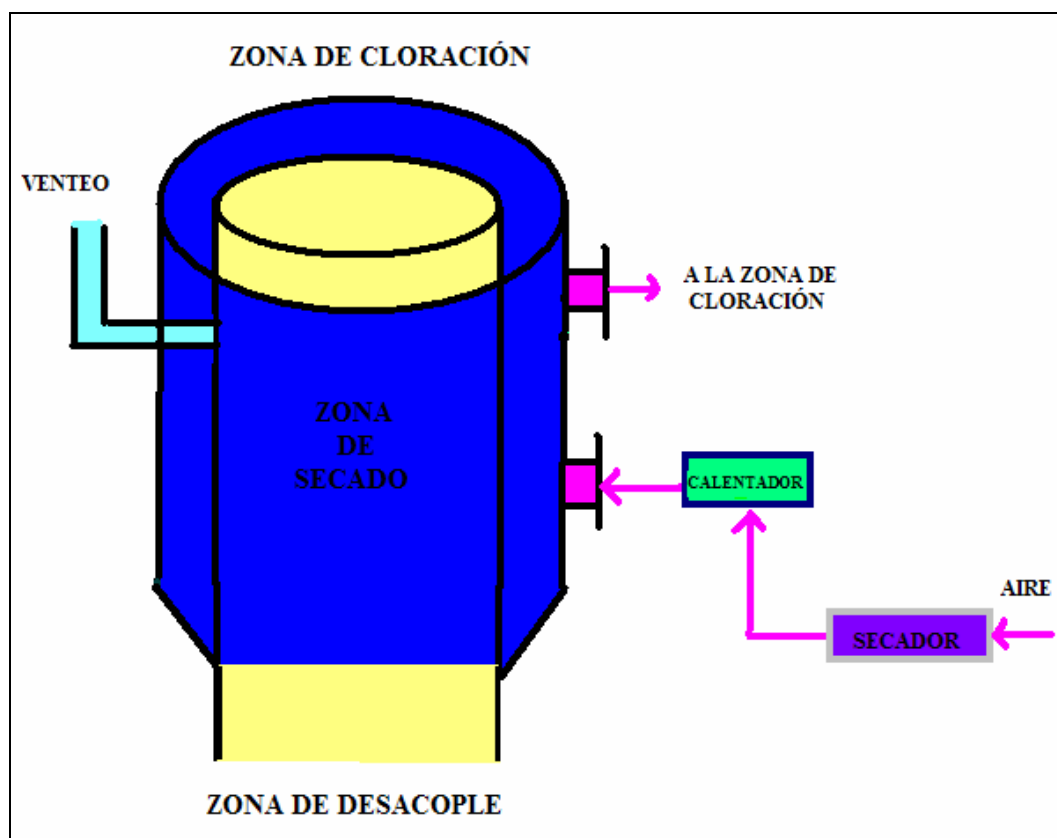


Figura N° 25. Torre de Regeneración - Zona de Secado (MU, s.f.)

La temperatura recomendada en la Zona de Secado es 565 °C.

III.3.2.4. 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. Esta se encuentra ubicada en el tope del la Tolva de Cierre. En la figura N° 26, se muestra un esquema de esta zona., en la cual el catalizador entra y desciende en forma de un lecho cilíndrico móvil.

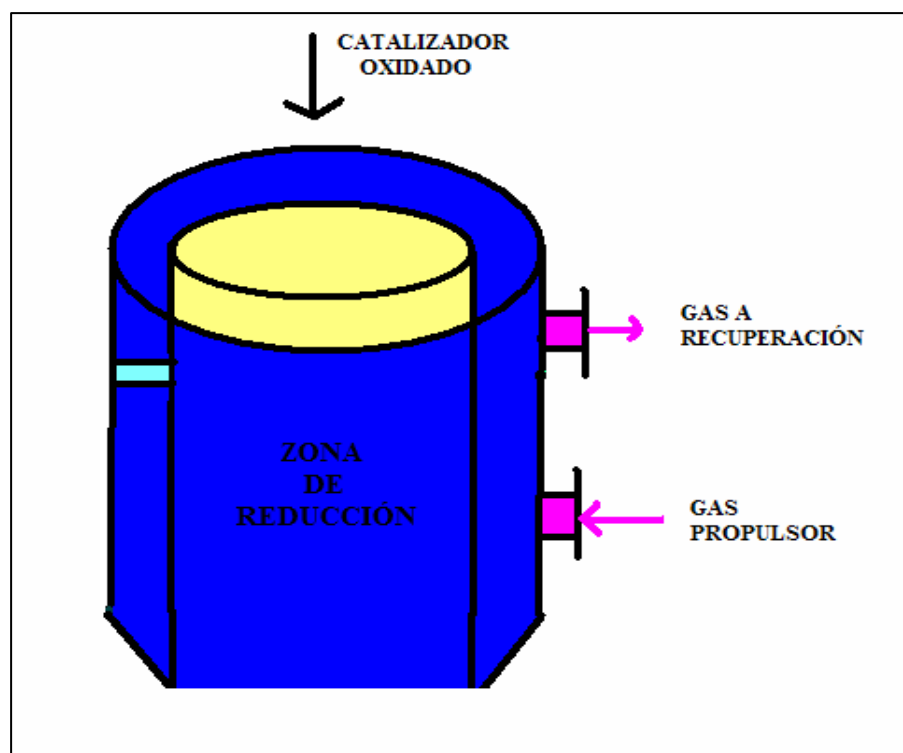


Figura N° 26. Torre de Regeneración - Zona de Reducción
(MU, s.f.)

El gas caliente de reducción asciende a través del lecho. Este gas es fundamentalmente H₂ del Reformador Catalítico de Nafta, pero de alta pureza ya que es previamente pasado por un sistema de purificación que separa los hidrocarburos de

esta corriente e incrementa su pureza de hidrógeno. El calentador de reducción permite ajustar la temperatura apropiada de entrada de gas a la Zona (543 °C).

En la Zona de Reducción ocurre la siguiente reacción:



III.3.3. MODOS DE OPERACIÓN

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.

La principal diferencia entre los modos de operación de quema blanca y quema negra, es que en la última, no entra aire en la Zona de Secado como gas de regeneración a toda la Torre como ocurre normalmente. En su lugar, entra es 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. Esto se explica en más detalle a continuación:

III.3.3.1. Quema Blanca

Este modo es el que se utiliza en condiciones normales de operación, es decir, cuando todo el coque depositado sobre el catalizador está siendo quemado en la Zona de Quema.

El catalizador entra por el tope de la Torre de Regeneración, y fluye en sentido descendente por la misma, teniendo contacto con el gas de regeneración que fluye en contracorriente. El aire que va a ser utilizado en toda la Torre de Regeneración, entra en la Zona de Secado, asciende y se mezcla con el gas de la Zona de Cloración, el cual contiene percloroetileno, hasta llegar a la Zona de Quema.

De forma general, se opera en quema blanca, cuando el porcentaje de carbón remanente en el catalizador, después del quemado del mismo, alcanza valores por debajo del 0,2 % en peso. Bajo estas condiciones, se puede circular aire por todo el equipo (siendo inyectado por el fondo del mismo) sin el riesgo de tener incrementos bruscos de temperatura en zonas diferentes a las destinadas para el quemado del coque.

El procedimiento de arranque en quema blanca puede ser utilizado para los arranques subsecuentes de la Sección de Regeneración, pero solamente bajo ciertas condiciones. Es decir, si la Sección de Regeneración fue parada en concordancia con una Parada Caliente, lo que quiere decir que la parada es por poco tiempo (no más de 36 horas), o si la parada es Fría, es decir, que se hace por un largo período de tiempo, y no se transfiere catalizador de la Torre de Regeneración, por lo que el catalizador coquificado en la torre de Regeneración sólo estará presente en la Zona de Quema. En este caso, es que el procedimiento de Quema Blanca puede ser utilizado.

III.3.3.2. Quema Negra

El procedimiento de quema negra debe ser utilizado para el arranque inicial de la Sección de Regeneración, ya que cuando el catalizador está nuevo es muy activo y la velocidad de deposición del coque en el mismo aumenta y como consecuencia, todo el coque presente no puede ser quemado en la zona de quema. Para los arranques subsecuentes, este procedimiento debe ser utilizado cuando el porcentaje de carbón en el catalizador es excesivo (superior a 0,2 % en el catalizador regenerado) y por lo

tanto no es posible hacer circular aire por todo el regenerador, ya que se considera que no todo el carbón es eliminado en la zona de quema y la presencia de aire en las secciones de coloración, secado y recalentamiento incrementaría las temperaturas dañando los internos.

En consecuencia, se hace circular aire solo en la zona de quemado, el cual es inyectado por el tope del equipo, y nitrógeno en las secciones restantes, el cual es inyectado por el fondo del mismo, específicamente en la zona de secado.

Se sabe que se tiene que cambiar a modo de quema negra cuando se incrementan las temperaturas en la Zona de Cloración, ya que, esto indica que hay quema de coque en esta Zona, lo cual no debería ocurrir por los riesgos que puede ocasionar al equipo, como se dijo anteriormente. El propósito de este modo de operación es disminuir la temperatura haciendo pasar nitrógeno, evitando así la quema del coque fuera de la zona destinada para tal fin, logrando llevar la temperatura a los valores apropiados para el buen desempeño de la Torre de Regeneración.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología que se desarrolló a lo largo del presente Trabajo Especial de Grado.

Diseño de la investigación

La investigación no fue experimental, más bien de carácter teórico/práctico, debido a que las sustancias estudiadas, las dioxinas y los furanos, son extremadamente cancerígenos, y en Venezuela actualmente no se dispone de las tecnologías necesarias para su manipulación. Por esta razón, la determinación de la potencial formación de estos contaminantes en el proceso de Reformación de Naftas, objeto de esta tesis, se hizo mediante un estudio termodinámico predictivo, por medio de cálculos termodinámicos y el uso de paquetes computacionales de simulación en esta materia.

Procedimiento, técnicas y herramientas

Con la finalidad de determinar la potencial formación de dioxinas y furanos en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, el cual constituyó la unidad de observación en esta investigación, se elaboró y aplicó la metodología presentada en la figura N° 27.

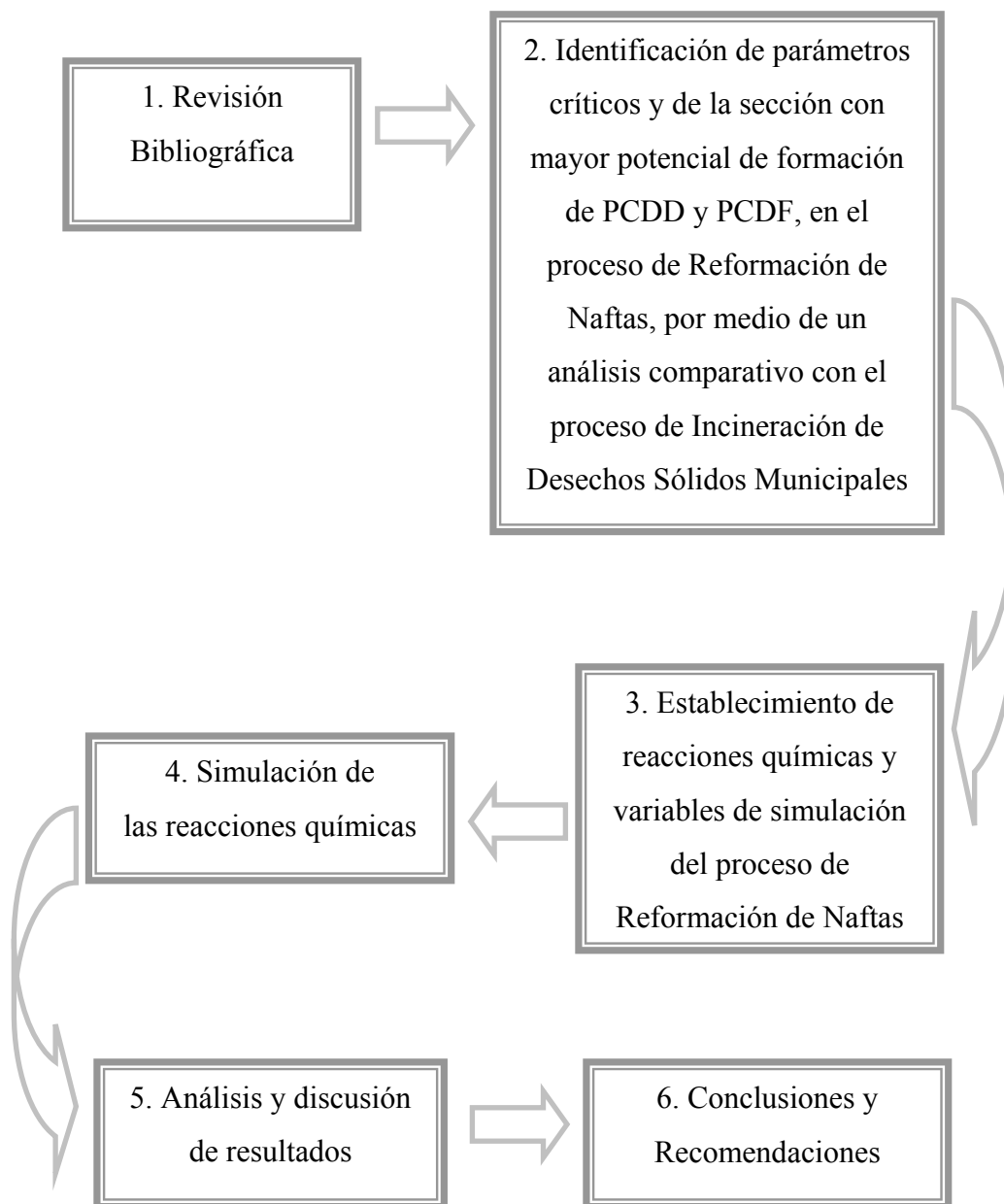


Figura N° 27. Etapas y Secuencia de la Investigación.

A continuación se explica cada una de las etapas que fueron ejecutadas para alcanzar los objetivos propuestos de este Trabajo Especial de Grado.

1. Revisión Bibliográfica:

En esta etapa se realizó la búsqueda y recopilación de toda la información necesaria para el desarrollo de la investigación. Entre los principales temas y aspectos investigados se encuentran, las características generales, propiedades fisicoquímicas y propiedades termodinámicas de las dioxinas y furanos, los mecanismos de reacción propuestos y las variables que influyen en su formación, así como la identificación de las principales fuentes o procesos que los generan.

Igualmente, se consultaron y estudiaron en profundidad los procesos de Reformación Catalítica de Naftas y el de Incineración de Desechos Sólidos Municipales, sus condiciones de operación y variables más importantes.

Para ello se llevó a cabo la revisión de libros especializados, manuales generales del proceso en estudio, fuentes de información internacional disponible, trabajos de investigación científica realizados y relacionados al tema de estudio, así como la realización de consultas y visitas técnicas a entes nacionales como Intevep-PDVSA y el Ministerio del Ambiente.

2. Identificación de parámetros críticos y de la sección con mayor potencial de formación de PCDD y PCDF, en el proceso de Reformación de Naftas.

En primer lugar, se identificaron las principales fuentes o procesos reconocidos a nivel internacional que generan PCDD y PCDF, con la finalidad de seleccionar como fuente de referencia, la que resultara más adecuada en términos de disponibilidad y confiabilidad de la información reportada, y que a su vez presentara un esquema de proceso o condiciones de operación comparables con el proceso objeto de estudio.

La fuente seleccionada fue el proceso de Incineración de Desechos Sólidos Municipales, ya que presentó todas las características expuestas anteriormente. De este proceso se analizó toda la información disponible, específicamente en lo relacionado a las condiciones críticas y los mecanismos de formación de los PCDD y PCDF.

Del mismo modo, se realizó el análisis del proceso de Reformación Catalítica de Naftas, en modo CCR (Continuos Catalytic Reforming), en el cual se identificaron las condiciones operacionales e información relevante del mismo, como es la alimentación, tipo de catalizador, aditivos y otros insumos, la presión, temperaturas, tiempos de residencia, entre otros datos.

En la figura N° 28, se resumen los pasos que se siguieron en esta etapa.

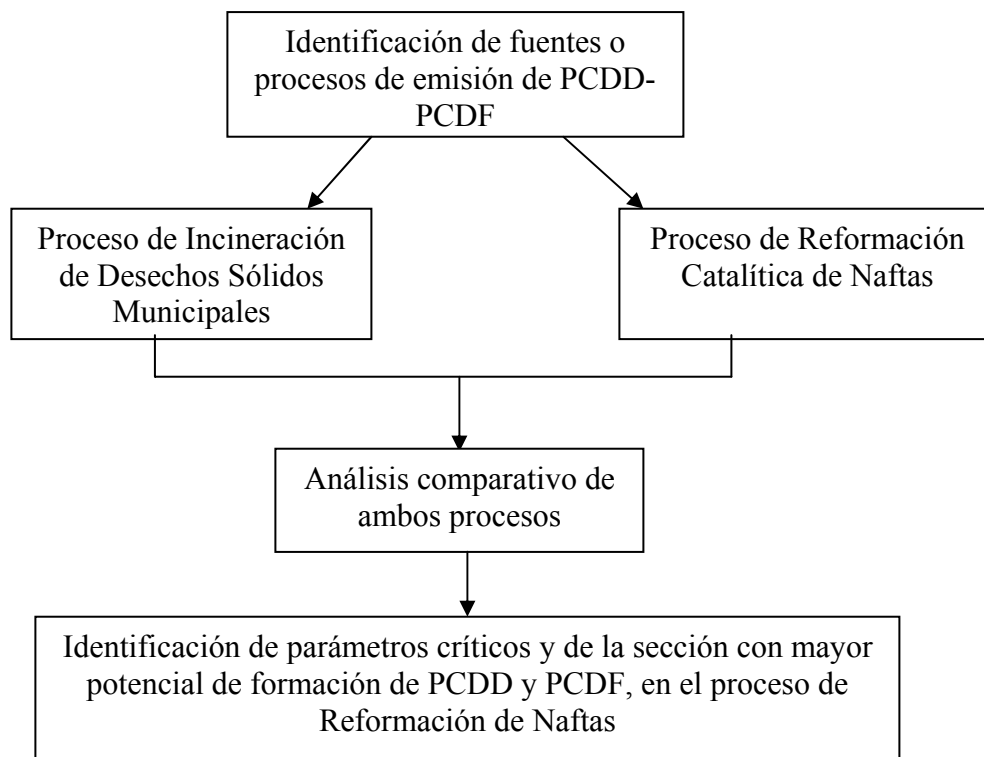


Figura N° 28. Identificación de parámetros críticos y de la sección con mayor potencial de formación a través de la comparación de procesos.

Una vez analizados los procesos de Incineración de Desechos y Reformación de Naftas, tomando en cuenta la información disponible, se realizó un análisis comparativo de ambos, en base a las variables y condiciones de operación, con la finalidad de establecer analogías entre ambos procesos, identificando los factores críticos que dan origen a las dioxinas y furanos, y la sección del proceso de Reformación Catalítica de Naftas con mayor potencial de formación de estos contaminantes.

3. Establecimiento de reacciones químicas y variables de proceso

Durante esta etapa se llevó a cabo la identificación de las variables de la sección del proceso que presenta mayor potencial de formación de PCDD y PCDF, así como el establecimiento de las posibles reacciones químicas que podrían conducir a la formación de dichos contaminantes en el proceso en estudio. En la figura N° 29 se representan los pasos que se siguieron en esta etapa:

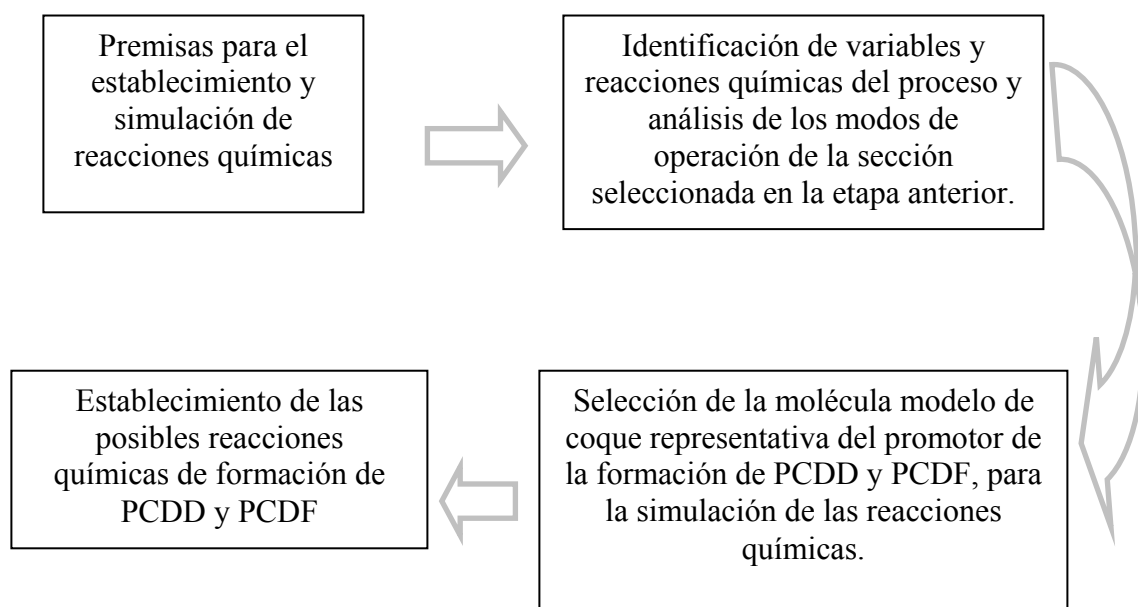


Figura N° 29. Esquema para establecer reacciones químicas y variables de proceso.

El primer paso consistió en determinar las premisas necesarias para el establecimiento y simulación de las reacciones químicas propuestas que podrían conducir a la formación de PCDD y PCDF, siendo la más importante de ellas la definición más precisa de los contaminantes de estudio, ya que, las dioxinas y los furanos forman parte de una familia numerosa de compuestos, por lo que se debió acotar esta investigación a un número definido de los mismos. Para tal fin, se utilizó como criterio la toxicidad (factores de equivalencia de toxicidad).

En cuanto a la sección del proceso de Reformación de Naftas, identificada en la etapa anterior, que presenta mayor potencial de formación de PCDD y PCDF, se consideraron los diferentes modos de operación, las variables del proceso y las reacciones químicas que se llevan a cabo en la misma, y finalmente se propusieron las posibles reacciones químicas (esto incluye reactantes, productos y balance estequiométrico) que podrían conducir a la formación de PCDD y PCDF.

En ese sentido, se escogió simultáneamente la molécula que se tomó como modelo representativo del coque depositado sobre el catalizador, el cual es uno de los reactantes de las reacciones químicas propuestas para la formación de las PCDD y PCDF en estudio.

4. Simulación de las reacciones químicas

A fin de determinar termodinámicamente la potencial formación de PCDD y PCDF en el proceso de estudio, se aplicó el programa QB_Therm V1.0, herramienta que permite realizar cálculos termodinámicos, a las reacciones químicas propuestas y por cada PCDD y PCDF seleccionado, obteniendo los cambios de energía libre de reacción, que permitieron determinar si las reacciones son espontáneas o no; así como para calcular la distribución de productos en el equilibrio con el Reactor de Gibbs, con la suposición de que el proceso está bajo un control termodinámico.

Para realizar las simulaciones antes mencionadas, se definieron las variables de simulación y sus valores. Dentro de ellas se encuentran las propiedades termodinámicas de las PCDD y los PCDF estudiados y el coque, las variables de procesos identificadas anteriormente, y las correspondientes reacciones químicas para cada uno de los isómeros en estudio.

En la figura N° 30 se indican los pasos seguidos para el desarrollo de esta etapa:

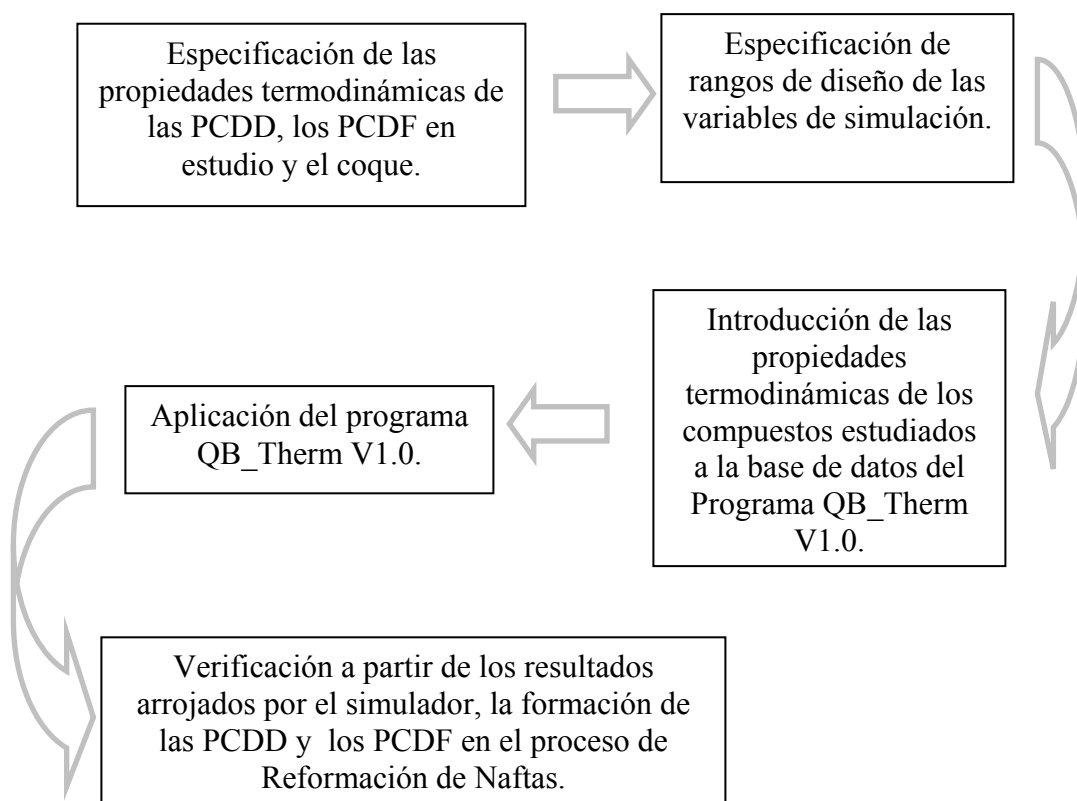


Figura N° 30. Etapas para la simulación de las reacciones químicas.

En primer lugar se especificaron las propiedades termodinámicas: capacidad calorífica (C_p), entalpía de formación (ΔH_f) y entropía (S_f), de las PCDD y los PCDF seleccionados para este estudio, así como las de las moléculas de coque y

percloroetileno, cuyos valores se introdujeron en la base de datos del programa QB_Therm V1.0, en vista de que el programa no contaba con las mismas.

Del mismo modo, con los datos de diseño para las variables del proceso obtenidos del Manual de UOP de la Sección de Regeneración del Catalizador del Proceso de Reformación Catalítica de Naftas, se realizó un diseño factorial, para el cual se calcularon los rangos máximos y mínimos de operación, con el fin de determinar los casos que se simularon.

La verificación de los resultados de la simulación de las reacciones químicas, se realizó a través del cálculo de la distribución de productos en el equilibrio, lo cual permitió determinar el grado de participación e influencia de los diferentes factores o condiciones de la sección del proceso en estudio, en la formación de las PCDD y PCDF.

5. Análisis y discusión de resultados

Una vez realizada la simulación de las reacciones químicas, se determinó si a las condiciones de diseño de la sección seleccionada del proceso de Reformación Catalítica de Naftas, se generaban las PCDD y los PCDF en estudio.

Esta determinación fue producto de los resultados obtenidos para cada una de las reacciones o rangos de condiciones simuladas, en base a los parámetros o cálculos termodinámicos que fueron empleados en el programa QB_Therm V1.0.

El análisis y presentación de los resultados se realizó por medio de tablas, que representan las variables de importancia para el desarrollo de la investigación y los valores obtenidos.

6. Conclusiones y Recomendaciones

Finalmente una vez obtenidos y analizados los resultados, se presentaron las conclusiones de la investigación, que se basaron en el planteamiento del problema en cuanto al descarte o verificación de la potencial formación de PCDD y PCDF, en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas.

Posteriormente, se presentaron algunas recomendaciones para futuras investigaciones afines, en lo que respecta a los datos utilizados para las simulaciones, así como la molécula de coque a utilizar.

CAPÍTULO III

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

I. ANÁLISIS COMPARATIVO ENTRE EL PROCESO DE INCINERACIÓN DE DESECHOS MUNICIPALES Y EL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS

Con la finalidad de determinar la potencial formación de PCDD y PCDF en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, se realizó en primer lugar, una comparación entre este proceso y el de Incineración de Desechos Sólidos Municipales. Este último, se seleccionó entre el resto de las fuentes de emisión de dioxinas y furanos, como base para realizar esta investigación por ser una de las mayores fuentes de emisión de PCDD y PCDF, razón por la cual se han realizado numerosos estudios, en los que se explica el funcionamiento de los equipos, así como los parámetros, variables y condiciones de operación que favorecen la formación de dichos contaminantes.

El fin último de este análisis comparativo es poder determinar, estableciendo analogías entre ambos procesos, cuáles son los parámetros críticos presentes dentro del proceso de Reformación de Naftas, que podrían contribuir a la formación de las dioxinas y furanos, así como determinar cuál es la zona o las zonas del mismo que presentan mayor potencial de formación de PCDD y PCDF.

Para realizar esta comparación, en primer lugar, se identificaron las condiciones básicas que deben estar presentes en un proceso para que se lleve a cabo la formación de PCDD y PCDF. Como ya fue explicado en la Revisión Bibliográfica, para que la formación de dichos contaminantes se vea favorecida, deben darse 4

condiciones básicas: presencia de carbón, cloro y oxígeno, y tener temperaturas entre 250 y 500°C.

Al analizar el proceso de Incineración de Desechos Municipales, se puede observar que estas 4 condiciones se encuentran presentes de la siguiente manera:

Dentro del proceso de Incineración, se dispone de carbón en grandes cantidades y puede provenir de diversas fuentes, contenido en diferentes tipos de desechos entre los que se pueden citar como ejemplo fibras y medicamentos, papel, cartón, entre otros. Lo mismo ocurre con el cloro, el cual puede encontrarse de varias formas, ya sea como cloro molecular, como ácido clorhídrico o formando parte de sustancias orgánicas (compuesto halogenados) como son los bifenilos policlorados, plásticos, etc.

El oxígeno, es indispensable durante la incineración, ya que, por tratarse de un proceso de combustión, se requiere de su presencia para que el mismo se lleve a cabo.

Finalmente, para que la formación de dioxinas y furanos se vea favorecida la temperatura debe estar comprendida en un rango de 250 a 500 °C, como ya fue mencionado. Al analizar el proceso de Incineración, se puede notar que este rango de temperatura se presenta solo en algunas zonas del incinerador. Para explicar esto con más claridad, se puede utilizar el modelo descrito por Dellinger y Taylor, en 1998 (Página web: Pops, 2006), quienes establecieron una “Zona Modelo” en la cual se identifican y caracterizan cada una de las zonas presentes en los combustores, con la finalidad de clasificar el tipo de reacciones típicas para cada una de dichas zonas y adicionalmente, en dicho modelo, se señala el potencial que posee cada una de las mismas para favorecer la formación de PCDD y PCDF.

Según esta clasificación y tal y como se ilustra en la figura N° 31, los combustores se dividen en 5 zonas, en función de los niveles de temperatura que

existen en cada una de ellas: zona de precombustión, zona de combustión, zona de alta temperatura, zona de enfriamiento y zona de superficie catalítica, la cuales serán explicadas a continuación:

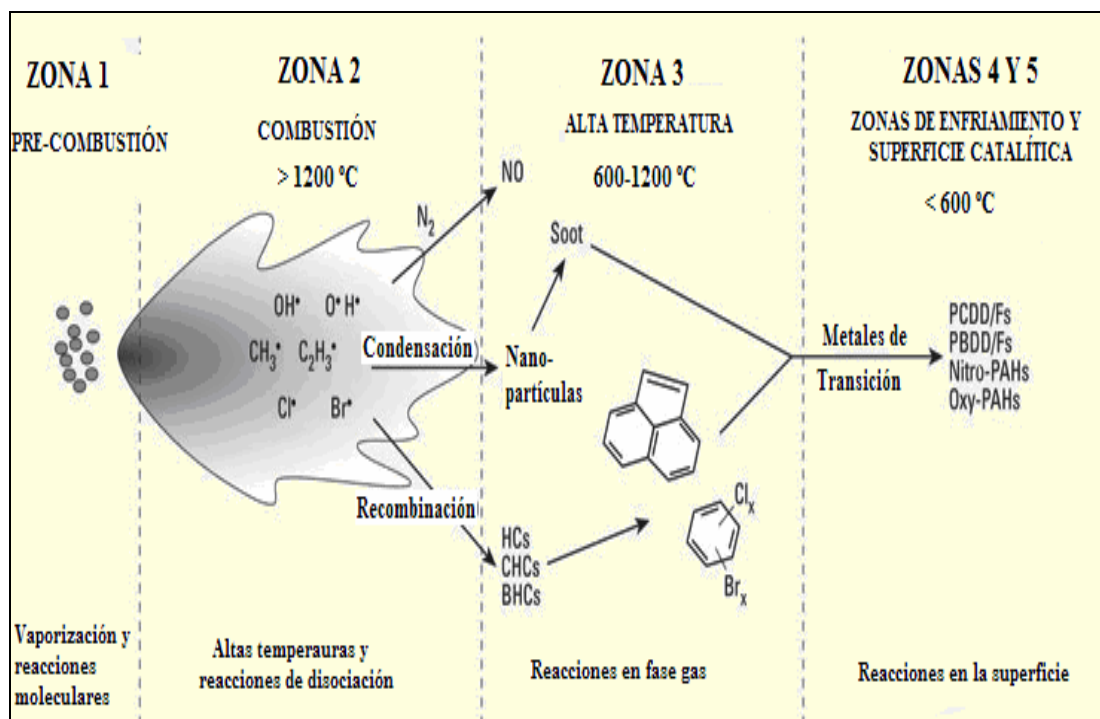


Figura N° 31. Zonas presentes en los combustores (Página web: Pops, 2006)

Zona 1: conocida como la Zona de Pre-combustión, se caracteriza por tener temperaturas comprendidas en un rango bastante amplio, de 200 hasta 1200 °C, corto tiempo de residencia en el orden de 0.1 s y por poco exceso de aire en las condiciones de alimentación, aproximadamente 50%. La precombustión no se considera como directamente responsable de emisión de fracciones elevadas de contaminantes, más bien, en ella se producen nuevos compuestos intermediarios, que reaccionan en las zonas de combustión aguas abajo.

Zona 2: esta es la Zona de Combustión, caracterizada por elevadas temperaturas comprendidas entre 1000 y 1800 °C y en la cual teóricamente, todos los compuestos orgánicos presentes en la alimentación experimentan una conversión

completa hacia sus productos finales más estables termodinámicamente, preferiblemente dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O), óxidos de nitrógeno (NO_x) y ácido clorhídrico (HCl). Sin embargo, bajo condiciones deficientes de oxígeno, el carbón es el producto dominante. En esta zona se generan grandes cantidades de vapores de metales y cloro, los cuales son reactantes importantes de las zonas subsiguientes.

Zona 3: que es la de Post-combustión, es una zona rica químicamente y se caracteriza por temperaturas que se encuentran en el rango de 600 a 1100 °C, tiempos de residencia muy cortos (de unos pocos segundos) y la existencia de regiones ricas en oxígeno y regiones deficientes en oxígeno. La mayoría de los contaminantes dentro de esta zona, se produce en las regiones deficientes o pobres en oxígeno.

Zona 4: que es la Zona de Enfriamiento (“quench”), caracterizada por temperaturas comprendidas entre 80 y 600 °C, se encuentra a la salida de la cámara de combustión y en ella puede ocurrir un enfriamiento rápido o gradual del gas. Los tiempos de residencia varían enormemente, pudiendo alcanzar los 10 s o más, y las proporciones de oxígeno también varían apreciablemente, desde condiciones deficientes (debido a la combustión aguas arriba) hasta condiciones muy ricas en oxígeno. Existe evidencia experimental de que una gran fracción de todos los tipos de productos secundarios de la combustión se forma en esta zona.

Zona 5: la Zona de Superficie Catalítica es fundamentalmente diferente de las otras cuatro zonas porque en este caso, los efectos de la superficie del catalizador, a temperaturas comprendidas entre 200 y 600 °C, deben ser considerados. Los tiempos de reacción para las reacciones catalíticas superficiales, son de pocos segundos para partículas arrastradas presentes en la corriente gaseosa o de minutos para partículas depositadas (entre 10 s y 10 min).

En esta zona ocurren reacciones heterogéneas catalíticas que han sido intensamente estudiadas debido a su implicación en la formación de numerosos contaminantes, entre los que se encuentran las dioxinas y los furanos. Adicionalmente, estas reacciones requieren la presencia de un metal que actúe como catalizador. De acuerdo a los estudios realizados, se ha llegado a la conclusión de que en las zonas 2 y 3, se forman las cenizas que tienen alto contenido de carbón, y estas a su vez, transforman los metales en formas activas catalíticamente. De este modo, las cenizas catalizan la formación de nuevos contaminantes tóxicos en la zona 5, los cuales una vez formados, son emitidos a la atmósfera, ya que las temperaturas en esta zona son muy bajas para su destrucción.

De todas las zonas descritas, sólo en las dos últimas, es decir, la zona de enfriamiento y la zona de superficie catalítica, están presentes todas las condiciones que se requieren para favorecer la formación de PCDD y PCDF. También podrían encontrarse estos contaminantes en la zona 1, de Pre-combustión, ya que, pueden ingresar al incinerador en la alimentación. Sin embargo, en las zonas de combustión y de alta temperatura, la temperatura de operación está por encima de los 800 °C, por lo que dichos compuestos pueden ser destruidos en estas zonas. Por lo tanto, en función a lo discutido hasta ahora, de todas las zonas mencionadas, las de mayor interés para esta investigación son las dos últimas.

El gas de salida de la zona de combustión carga un alto contenido de cenizas (alrededor de 9 g/m³). En esta etapa, las cenizas están esencialmente libres de dioxinas antes de entrar a la zona de post-combustión. Sin embargo, es importante destacar que los productos de la combustión incompleta en la zona primaria son transportados a la zona de post-combustión como gases y en la superficie de las cenizas (Environment Australia, 1999). Por esta razón, la formación de PCDD y PCDF queda limitada a las zonas 4 y 5 como se explicó anteriormente.

Esto fue probado en diversos estudios, entre los cuales se puede citar el de Fangmark et al, en 1993 (ob.cit.), quien demostró que los PCDD/PCDF se forman en la zona de baja temperatura de la zona de post-combustión, si los gases junto con las cenizas, se dejan con suficiente tiempo de residencia (mas de 1.6 s) en dicha zona. Es importante destacar, que esto puede ocurrir solo si la combustión no es completa y los productos de la combustión incompleta entran a la zona de post-combustión (ob.cit.). Adicionalmente, la formación de PCDD/PCDF, está asociada o es una función compleja de la composición del desecho, de la tecnología de combustión, y de las condiciones durante la limpieza y enfriamiento de los gases de salida (Olie y otros, s.f.; Página web: Minas, 2006).

Una vez hecho este análisis, corresponde identificar en que sección del proceso de Reformación Catalítica de Naftas se encuentran presentes las condiciones que favorecen la formación de PCDD y PCDF.

En primer lugar, es importante destacar que el proceso de Reformación Catalítica de Naftas se lleva a cabo en un rango de temperaturas comprendido entre 450-570 °C, el cual es favorable para la formación de los contaminantes en estudio.

En segundo lugar, cabe destacar, que tanto las sustancias que se alimentan al proceso, principalmente naftas vírgenes, como el producto final (nafta reformada), están constituidos en su mayoría por compuestos orgánicos, y por ende poseen alto contenido de carbón, que es otra de las condiciones requeridas para la formación de PCDD/PCDF.

Durante este proceso se llevan a cabo 4 reacciones químicas deseadas desde el punto de vista del proceso, las cuales son: deshidrogenación de alquilcicloalcanos a aromáticos (9), deshidroisomerización de alquilclopentanos a aromáticos (10), deshidrociclización de parafinas a aromáticos (11) e isomerización (12 y 13); así como reacciones no deseadas o colaterales, entre las cuales se encuentran

hidrocraqueo de parafinas y naftenos, y desalquilación de aromáticos, las cuales disminuyen el rendimiento del reformado y promueven la deposición de coque sobre el catalizador.

La Reformación Catalítica, al igual que el proceso de Incineración, se lleva a cabo en varias etapas, cada una de las cuales está representada en una sección específica. Dichas etapas son: pretratamiento de la alimentación, sección de reacción, sección de separación y estabilización del producto, y adicionalmente, se tiene la operación de regeneración del catalizador, la cual es una sección del proceso de Reformación de Naftas, cuando el mismo se lleva a cabo en unidades con tecnología de Regeneración Continua (CCR), que es el caso de estudio de esta investigación, como ya fue explicado en la Revisión Bibliográfica.

En la primera etapa, de pretratamiento de la alimentación, se alimentan naftas pesadas, las cuales son sometidas a un hidrotratamiento, para remover el azufre que contienen ya que es veneno para el catalizador de reformación. Posteriormente en la sección de reacción se llevan a cabo los distintos tipos de reacciones ya mencionados, y finalmente se encuentra la etapa de separación y estabilización del producto, donde el producto se separa en una corriente gaseosa, conformada principalmente por hidrógeno, y una corriente líquida, que es el reformado (Antos y otros, 1995).

La última etapa es la etapa de regeneración del catalizador utilizado en la sección de reacción, en la cual se remueve el material carbonáceo o coque que se deposita sobre la superficie del catalizador causando su desactivación y disminuyendo su eficiencia. La remoción del coque se hace en presencia de oxígeno, para lograr por medio de una combustión, la quema del mismo. Una vez que ocurre la quema, se deben reestablecer las condiciones originales del catalizador, lo que consiste en primer término en restituir la función ácida del catalizador, seguida de la redispersión y reducción de los metales.

En las tres primeras secciones, se pueden encontrar las temperaturas requeridas para la formación de PCDD y PCDF, así como se cuenta con la presencia de material orgánico y por ende de carbón. Sin embargo, no hay presencia de oxígeno, ni cloro, necesarios para la formación de PCDD y PCDF. En cambio, en la última etapa o sección, que es la de regeneración del catalizador, además de tener las temperaturas requeridas y la presencia de carbón (coque), también se cuenta con una fuente potencial de oxígeno y cloro, lo que permite clasificar o identificar a esta sección, como la etapa del proceso que presenta mayor potencial de formación de dioxinas y furanos.

I.1. VÍAS DE FORMACIÓN

Una vez identificada la zona potencial, se analizó cual o cuales de los mecanismos de formación de PCDD y PCDF podrían llevarse a cabo en dicha zona. Para ello se utilizó como soporte nuevamente el proceso de Incineración y los estudios realizados sobre el mismo, los cuales serán reportados a continuación:

Numerosos autores, entre ellos Shaub y Tsang (Olie y otros, s.f.; Página web: Minas, 2006), han realizado diversos estudios del proceso de Incineración de Desechos Sólidos Municipales y han demostrado que la formación de PCDD y PCDF vía reacciones homogéneas en fase gas tiene pocas probabilidades de ocurrir y que más bien, los mecanismos de formación predominantes son los procesos catalíticos (ob.cit.). Sin embargo, aún está en discusión cual de estos dos procesos catalíticos domina la formación: la síntesis de novo o la vía de precursores (Pacific Air & Environment, 2002).

Los investigadores Huang y Buekens (1994) y Altwicker (ob.cit.) observaron que si los resultados de los experimentos de laboratorio eran extrapolados a las condiciones típicas de un incinerador, tomando en cuenta las concentraciones de los

precursores en las corrientes de gas de producto del incinerador, la relación de formación de PCDD/PCDF vía precursores y vía síntesis de novo variaban entre 0.03 y 211. Esto indica que ambas vías de formación se llevan a cabo en procesos de combustión (ob.cit.).

La importancia de cada una de estas vías depende de las condiciones de operación, especialmente de la temperatura. Experimentos realizados por Altwicker y Milligan (ob.cit.), mostraron que a altas temperaturas de operación la vía de los precursores predomina sobre la síntesis de novo. Por el contrario, a bajas temperaturas, las reacciones de novo se vuelven más rápidas que las reacciones vía precursores (ob.cit.).

1.1.1 FORMACIÓN DESDE PRECURSORES.

La formación de dioxinas y furanos a partir moléculas precursoras ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 200 y 500°C (ob.cit.). Para el caso específico de la Incineración de Desechos, este mecanismo de formación se enfoca en la región final del combustor, lejos de la zona de alta temperatura del horno o cámara de combustión. Ésta es una zona donde los gases derivados de la combustión del material orgánico se enfrían durante el paso a través de los ductos, intercambiadores de calor, tubos de caldera, equipos de control de contaminación atmosférica o la chimenea.

La ruta postulada para la reacción de oxidación que da lugar a la formación de PCDD/PCDF en la región de post-combustión del incinerador es la descrita en la sección 1.6.1.1 explicada en la Revisión Bibliográfica.

Los estudios experimentales han permitido determinar que las reacciones vía precursores tienen una velocidad de 1 o 2 órdenes de magnitud mayor que la síntesis

de novo, alcanzando un máximo de concentración de PCDD y PCDF a una temperatura alrededor de los 400 °C (Olie y otros, s.f.).

1.1.2 FORMACIÓN A PARTIR DE LA SÍNTESIS DE NOVO.

Los PCDD/PCDF son producidos por esta vía, en las zonas de enfriamiento del proceso, al igual que en el caso anterior, incluyendo por ejemplo los precipitadores electrostáticos, pero no la zona de combustión como tal. Durante la síntesis de novo, en los procesos de incineración, la concentración de PCDD/PCDF depende fundamentalmente de la temperatura. Milligan y Altwicker (Environment Australia, 1999) observaron que la concentración máxima de estos contaminantes se alcanza alrededor de los 325 °C.

El mecanismo depende de la presencia de la matriz de carbón incrustada en los poros de la estructura de las cenizas volantes. A medida que la combustión es más eficiente, el carbón disponible para la síntesis de novo en la zona de post-combustión disminuye.

De acuerdo a esto, y una vez conocido que la formación de PCDD y PCDF vía reacciones homogéneas se da a temperaturas por encima de los 500 °C, se puede concluir que en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, las reacciones homogéneas no son una vía probable de formación de PCDD y PCDF. Por el contrario, las reacciones heterogéneas vía procesos catalíticos, si podrían estar presentes como mecanismos de formación de dichos contaminantes, dentro del proceso citado, puesto que las temperaturas de operación dentro de la unidad de regeneración varían dentro del rango de 400 a 530 °C.

En cuanto a la formación de PCDD y PCDF vía reacciones heterogéneas, no se puede descartar ninguno de los dos mecanismos (vía precursores y vía síntesis de novo) por las siguientes razones:

Para la formación de PCDD y PCDF vía precursores, se requiere contar con una molécula precursora de la formación de dichos contaminantes, que posea una estructura molecular similar a la de las dioxinas. El coque que se deposita en el catalizador, puede representar una molécula precursora, que presenta un potencial elevado de formación de dichos contaminantes puesto que dicho material está constituido por moléculas orgánicas y durante la combustión sufre rupturas térmicas, y si la combustión no es completa, se forman además de CO₂ y agua, otras sustancias, conocidas como productos de la combustión incompleta, las cuales pueden estar cloradas, puesto que el aire utilizado durante la combustión, contiene cloro, el cual es arrastrado desde la zona de cloración, dentro de la torre de regeneración y sufrir rearrreglos moleculares hasta llegar a la estructura de los PCDD y PCDF.

Por otro lado, la formación de PCDD/PCDF vía la síntesis de novo, tampoco puede ser descartada, ya que, los dichos contaminantes, según este mecanismo, se pueden formar a partir de compuestos químicos orgánicos o inorgánicos, que no tengan similitud estructural con las moléculas de PCDD y PCDF, pero que al sufrir pirólisis, en presencia de un donante de cloro, sufren rearrreglos moleculares, formándose así, finalmente los PCDD/PCDF. Tal es el caso del percloroetileno (C₂Cl₄) utilizado durante la cloración para restituir o reestablecer la función ácida del catalizador, el cual al ponerse en contacto con oxígeno, a las temperaturas adecuadas, podría reaccionar para formar PCDD y PCDF.

De esta manera, se pueden establecer o proponer reacciones químicas, que puedan conducir a la formación de PCDD y PCDF en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, a partir de las moléculas y los mecanismos mencionados.

Sin embargo, el establecimiento de reacciones químicas que conduzcan a la formación de PCDD y PCDF, vía síntesis de novo, a partir del percloroetileno, es más complejo, puesto que la reacción de formación en este caso no es directa, es decir, no se da en un solo paso. Por el contrario, para establecer este tipo de reacciones, por esta vía, debe conocerse cómo es el mecanismo de reacción, a través del cual se produce el rearrreglo molecular de la sustancia, para que finalmente pueda convertirse en dioxinas o furanos, y dicho mecanismo hasta los momentos no se encuentra completamente esclarecido.

Por esta razón, dado que este Trabajo Especial de Grado contempla realizar un estudio termodinámico que permita predecir la factibilidad de formación de PCDD y PCDF, el mecanismo de formación de dichos contaminantes vía síntesis de novo, será descartado para este estudio, puesto que el mismo está estrictamente relacionado con la cinética de formación, lo cual no está contemplado dentro de los objetivos de la investigación.

I.2. COMPARACIÓN DE EQUIPOS

En los equipos de Incineración de Desechos Sólidos Municipales se ha encontrado que las dioxinas y los furanos no se forman en la zona de combustión, como ya ha sido expresado con anterioridad. Éstas se forman en las zonas de post-combustión, mayoritariamente en los filtros y equipos de recolección de partículas, durante el paso a través de los ductos, intercambiadores de calor, tubos de caldera, equipos de control de contaminación atmosférica o la chimenea. En estos equipos se recolectan las cenizas, las cuales tienen partículas de carbón adheridas, además de metales, como por ejemplo cobre, que catalizan la formación de PCDD y PCDF. En dichos equipos, además de contar con las sustancias orgánicas, compuestos clorados y la presencia de aire, la temperatura se encuentra en un rango comprendido entre 200-600 °C, favorable para la formación de los contaminantes antes mencionados.

El análisis detallado del proceso de Reformación Catalítica en modo continuo CCR, permitió establecer que la sección de regeneración es la zona en la que existe la mayor posibilidad de formación de PCDD y PCDF, y para identificar los equipos específicos en los que pueden formarse las dioxinas y furanos durante la regeneración del catalizador, se consideró conveniente realizar un análisis de dicha sección, con la finalidad de identificar las áreas dentro de la misma que podrían presentar las condiciones más propicias para la formación de los contaminantes en estudio.

En la sección de regeneración, el catalizador gastado del último reactor de la sección de reacción, se regenera en cuatro pasos:

1. Quemado del coque.
2. Cloración del catalizador y dispersión de los metales.
3. Remoción del exceso de humedad.
4. Reducción de los metales.

Los tres primeros pasos se llevan a cabo en la Torre de Regeneración, mientras que el cuarto y último paso se realiza en la tolva de reducción. De estos cuatro pasos mencionados, los cuales ya fueron descritos en la Revisión Bibliográfica, solo en dos de ellos, se encuentran presentes los componentes que se requieren para que puedan formarse los PCDD y PCDF; esto lleva a concluir, que el primer equipo del proceso de regeneración que presenta potencial de formación de dioxinas y furanos, es la torre de regeneración específicamente en dos zonas: la zona de quema y la zona de cloración.

1. Zona de Quema: A diferencia del proceso de incineración, donde la combustión ocurre a temperaturas comprendidas entre los 1000 y 1800 °C, durante la regeneración, las PCDD y los PCDF, pueden formarse en la zona de quema, donde ocurre la combustión del coque depositado en el catalizador a temperaturas cercanas a los 480 °C, las cuales son termodinámicamente favorables en la formación de los

contaminantes en estudio, y se lleva a cabo en presencia de aire, el cual contiene cloro, proveniente de la zona de cloración.

2. Zona de Cloración: La segunda zona, es la zona de cloración, donde se inyecta el compuesto clorado, que es percloroetileno, el cual se mezcla con el aire proveniente de la zona de secado, pudiendo reaccionar en presencia de oxígeno, para formar los PCDD y PCDF, vía síntesis de novo, como ya fue explicado.

Una vez que el catalizador sale de la torre, se hace pasar por un acoplador elevador, el cual utiliza hidrógeno para impulsar el catalizador al primer reactor de la sección de reacción.

Sin embargo, existe otro equipo en el que los PCDD y PCDF, pudieran estar presentes. Estos equipos son los dos colectores de polvo, que se encuentran en la parte superior de la torre de regeneración, y por los cuales se hace pasar el catalizador con la finalidad de eliminar los finos del mismo. Dichos equipos, podrían estar actuando como un reservorio de PCDD y PCDF, puesto que si éstas se están formando durante la regeneración, pasan junto con el catalizador a la zona de reacción y cuando el catalizador se devuelve a la regeneración nuevamente, si ya contiene los PCDD/PCDF, parte de ellos pueden quedar retenidos en los colectores de polvo.

De este modo, se puede observar, que esto representa una diferencia significativa con respecto al proceso de Incineración, puesto que en este último, los colectores de polvo son los equipos en los que los PCDD/PCDF se pueden estar formando, ya que en ellos, si hay circulación de aire, y por ende presencia de oxígeno, cosa que no ocurre en los colectores de polvo utilizados en el proceso de regeneración del catalizador.

I.3. OTROS PARÁMETROS

Sin embargo, la presencia de las 4 condiciones básicas identificadas anteriormente, no garantiza o asegura que los PCDD/PCDF se estén formando. Existen otros parámetros que afectan e influyen en la formación de dichos contaminantes, los cuales fueron mencionados en la Revisión Bibliográfica y serán explicados a continuación, aplicados tanto al proceso de Incineración, como al proceso de Reformación de Naftas.

I.3.1. TIEMPO DE RESIDENCIA

Durante el proceso de Incineración, si los gases y las partículas tienen un tiempo de residencia prolongado en los ductos, expuestos a temperaturas entre 200 y 500°C, es muy probable la formación de una importante cantidad de PCDD y PCDF en la superficie de las partículas de cenizas en suspensión, tanto a partir de precursores (por ejemplo clorofenoles) y de la síntesis de novo, como ya ha sido explicado anteriormente.

Durante la regeneración del catalizador, los tiempos de residencia en las zonas de cloración y de combustión son de 8 minutos. Si a esto se adiciona que la temperatura se mantiene dentro del rango favorable para la formación de PCDD y PCDF, se puede decir que el potencial de formación de estos contaminantes es elevado, puesto que el tiempo de residencia es proporcional a la formación, es decir, a mayor tiempo de residencia, más probabilidad hay de que ocurra la formación, siempre y cuando el rango de operación de temperatura sea favorable para la misma.

Sin embargo, para efectos de este estudio, el tiempo de residencia, a pesar de ser un factor importante, no será tomado en consideración, puesto que el estudio de la formación de dioxinas y furanos en este Trabajo Especial de Grado se realizará desde

el punto de vista termodinámico, siendo el tiempo de residencia un parámetro cinético, y la cinética de formación no será abarcada en esta investigación.

1.3.2. PRESENCIA DE CATALIZADORES

En el proceso de Incineración, cuando se probó la eficiencia de los metales para catalizar la formación PCDD/PCDF, se encontró que el cobre es el componente más eficiente (Pacific Air & Environment, 2002). Estudios recientes han demostrado que pequeños hidrocarburos como el acetileno y el etileno son prontamente clorados en presencia de cloruro de cobre u óxido de cobre y HCl (ob.cit.).

En el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, no se cuenta con la presencia de cobre, sin embargo, en un proceso de inspección y mantenimiento realizado a la unidad de Regeneración del Catalizador, en el que se tomaron muestras de costras encontradas, tanto en la Torre de Regeneración como en los colectores de polvo, se encontró en los análisis realizados a las muestras, que están presentes numerosos metales que también pueden actuar como catalizadores de la reacción de formación de PCDD y PCDF, entre los cuales se encuentran hierro, cuyas fases cristalinas identificadas fueron magnetita (FeFe_2O_4) y hematita (Fe_2O_3), aluminio, platino y silicio, así como la presencia de manganeso, níquel y estaño, los cuales han sido identificados, en diversos estudios (Olie y otros, s.f.; Páginas web: Ejnet, 2006, Mfe, 2006) como catalizadores de la formación de PCDD y PCDF.

1.3.3. ROL DE LOS PRECURSORES

Dickson y Karasek, en 1987 (Página web: Ecoportal, 2006), fueron los primeros en mostrar que el pentaclorofenol (PCP) sirve como precursor para las PCDD cuando condensa sobre la superficie de las cenizas volantes. De sus

experimentos, efectuados en un rango de temperatura comprendido entre 250 y 350 °C, llegaron a la conclusión de que los metales contenidos en las cenizas volantes actúan como catalizadores para la formación de PCDD. En estudios más recientes, Milligan y Altwicker en 196/97 (ob.cit.), encontraron que en la fase gas el 2,3,4,6-tetraclorofenol es el precursor más eficiente en la formación de PCDD. Adicionalmente, las nuevas PCDD formadas fueron encontradas desorbidas en la fase gas y no adsorbidas sobre la superficie de las cenizas volantes. La conversión moderada de clorofenoles a PCDD concordó con el modelo que sugiere que dos moléculas precursoras adyacentes adsorbidas dimerizan hacia el producto.

Para el proceso de estudio, la sección de reacción del proceso de Reformación Catalítica, es responsable de la formación de moléculas precursoras de PCDD y PCDF. Estas se forman como productos de las reacciones paralelas, no deseadas, que se llevan a cabo en los reactores, las cuales se depositan sobre la superficie del catalizador, pasando junto a este a la sección de regeneración, donde se ponen en contacto con oxígeno y cloro, pudiendo sufrir, de este modo un rearrreglo molecular, formando así los PCDD Y PCDF, siendo la principal de estas moléculas precursoras, el coque.

1.3.4. RELACIÓN AZUFRE /CLORO

En diversos estudios realizados sobre la influencia la influencia del HCl y el SO₂ en la formación de PCDD y PCDF, entre ellos el de Stieglitz (Environment Australia, 1999), se demostró que la presencia de dióxido de azufre reduce el nivel de formación de PCDD/F. Numerosos mecanismos han sido propuestos, pero el concepto básico es que el azufre puede atacar la molécula de cloro en presencia de humedad produciendo SO₃ y HCl. Otro mecanismo sugerido es que el azufre bloquea

la actividad del metal catalítico de las cenizas reduciendo así la actividad de formación de PCDD/PCDF.

En el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, en la sección de pretratamiento, se elimina el azufre en casi su totalidad porque el mismo actúa como veneno para el catalizador, sin embargo, en la sección de regeneración del catalizador, existe una etapa de sulfuración, en la cual se agregan muy pequeñas cantidades de azufre al catalizador. El fin de la sulfuración, lo cual es básicamente agregar azufre al catalizador, es bloquear los lados del catalizador que sean muy activos, esto se hace para evitar una excesiva hidrogenólisis y por ende, una rápida desactivación del catalizador. No obstante, esta etapa se lleva a cabo luego de la quema del coque y su posterior cloración, en donde se ha identificado previamente en este análisis, que son las etapas que tienen todas las condiciones necesarias para que los PCDD y PCDF se estén formando, por lo cual, se descarta cierta inhibición de dichos contaminantes debido al azufre.

II. ESTABLECIMIENTO DE LAS REACCIONES QUÍMICAS Y VARIABLES DE PROCESO EN ESTUDIO

Una vez establecido, que la sección del proceso de Reformación Catalítica de Naftas que presenta mayor potencial de formación de dioxinas y furanos es la de Regeneración del Catalizador, se procedió a realizar la evaluación de las variables del proceso, que se tomarán en cuenta para la simulación, para lo cual se llevaron a cabo los siguientes pasos: en primer lugar se establecieron las premisas para la simulación, seguidamente se analizaron los modos de operación, variables y reacciones químicas que se llevan a cabo en el proceso, y se seleccionó la molécula modelo representativa del coque depositado en el catalizador, para finalmente establecer las posibles

reacciones químicas que podrían conducir a la formación de PCDD/PCDF. Cada uno de estos pasos se explica en detalle a continuación:

II.1. PREMISAS PARA EL ESTABLECIMIENTO Y SIMULACIÓN DE REACCIONES QUÍMICAS

Para realizar el estudio del proceso de Regeneración en profundidad, se procedió a establecer ciertas premisas y consideraciones, con la finalidad de acotar o enmarcar el estudio a un universo o sistema definido. Dichas premisas se explican a continuación:

1. Dado el gran número de isómeros que conforman la familia de dioxinas y furanos, objeto de esta investigación, de todos los isómeros existentes tanto de dioxinas, como de furanos, solo se seleccionaron los 4, 2 dioxinas y 2 furanos, que presentan mayor toxicidad y por ende mayor riesgo para el ambiente y el ser humano, éstos a su vez son los más estudiados.

Dichos isómeros se listan a continuación:

- 2,3,7,8 Tetracloro-paradibenzo-dioxina (TCDD).
Fórmula molecular: $C_{12}H_4Cl_4O_2$
- 2,3,7,8 Tetracloro-dibenzofurano (TCDF)
Fórmula molecular: $C_{12}H_4Cl_4O$
- 1,2,3,7,8 pentacloro-paradibenzo-dioxina (PxCDD)
Fórmula molecular: $C_{12}H_3Cl_5O_2$
- 2,3,4,7,8 pentacloro-dibenzofurano (PxCDF)

Fórmula molecular: $C_{12}H_3Cl_5O$

2. Solo se estudiará la sección correspondiente a la sección de Regeneración del Catalizador, ya que, es en esta etapa donde se cuenta con una fuente potencial de cloro, la cual viene dada por la presencia del percloroetileno, que es el compuesto clorado utilizado durante el proceso para reestablecer las condiciones de acidez originales del catalizador, además de material orgánico y oxígeno.
3. No se tomará en consideración como fuente de cloro, el cloro presente durante el proceso, producto del desprendimiento del mismo de la base del catalizador, puesto que este no puede ser medido ni cuantificado.
4. Para realizar los cálculos termodinámicos correspondientes, se considerará que el sistema de estudio se comporta como gas ideal. Esta consideración se hace en base a que se está trabajando altas temperaturas y presiones bajas de 2 atm en promedio, casi atmosféricas, lo cual permite realizar esta consideración.
5. Finalmente, al establecer las reacciones químicas que pueden conducir a la formación de PCDD y PCDF durante el proceso de regeneración del catalizador, se considerará a cada uno de ellas como sistemas aislados. Esta consideración se realizará por varias razones:
 - Primero, al realizar esto, se está considerando el escenario más desfavorable, para cada caso, ya que se puede calcular la máxima cantidad posible del contaminante, que se pudiera estar generando, y de este modo verificar si estos niveles máximos se encuentran por debajo de los niveles críticos.

- En segundo lugar, si se quisiera evaluar la interrelación entre las PCDD y los PCDF, se necesita conocer la reactividad química existente entre los mismos, y ésta, hasta los momentos, no se conoce.

Esta premisa está reforzada en los estudios de varios autores, entre los cuales se pueden citar Gullet, Thompson, Tan, Hurtado y Neuschütz (Tan, Hurtado y Neuschütz, 2001), entre otros los cuales trabajan bajo esta premisa también.

II.2. ANÁLISIS DE LOS MODOS DE OPERACIÓN Y VARIABLES DEL PROCESO

II.2.1. MODOS DE OPERACIÓN

Como ya se explicó en la Revisión Bibliográfica, la torre de regeneración puede operarse en dos modos diferentes: quema negra y quema blanca. La diferencia fundamental entre ambos modos de operación radica en que en el primer caso, es decir durante la quema negra, solo se inyecta aire en la zona de combustión y en el resto de la torre se hace circular nitrógeno. Esto se hace con la finalidad de evitar que la quema del coque ocurra fuera de la zona destinada para tal fin, evitando así que se produzcan daños tanto en el catalizador como en el equipo. Por el contrario, durante la quema blanca, se hace circular aire por toda la torre de regeneración.

Esta diferencia entre ambos modos de operación es de gran importancia para analizar los mecanismos o vías de formación de PCDD y PCDF que podrían estar presentes en cada caso, puesto que, como ya ha sido expresado con anterioridad la presencia de oxígeno es una condición necesaria para que se lleve a cabo la

formación de dichos contaminantes. Por esta razón se analizará cada caso por separado:

1. **Quema negra:** la planta se opera en quema negra cuando se está arrancando o cuando el porcentaje de carbón contenido en el catalizador supera el 0,2% en peso, siendo este el valor límite para pasar de quema negra a quema blanca.

Durante la quema negra, la única sección de la torre en la que se podrían generar las PCDD y los PCDF es la zona de quema, ya que en la misma, se cuenta con la presencia de oxígeno, de cloro contenido en el nitrógeno que es alimentado en el resto de la torre y que se mezcla con el aire de la zona de quema, y con los porcentajes más elevados de coque, que pueden tenerse en la torre.

De este modo, y por lo explicado anteriormente, el mecanismo de formación que podría llevarse a cabo para la formación de los contaminantes en estudio, es vía precursores, tomando como molécula precursora de la formación, el coque, como ya ha sido explicado con anterioridad.

2. **Quema blanca:** para operar la planta en quema blanca, el porcentaje de carbón contenido en el catalizador debe ser menor al 0,2 %. En este caso, como se hace circular aire por toda la torre, se puede concluir que la formación de las PCDD y de los PCDF, se puede llevar a cabo tanto en la zona de quema, como en la zona de cloración.

En este caso, se pueden presentar ambos mecanismos de formación de PCDD y PCDF, vía reacciones heterogéneas: el primero de ellos, vía precursores, al igual que en el caso anterior, de quema negra, se

podría llevar a cabo en la zona de quema, mientras que la formación vía síntesis de novo sería el mecanismo dominante en la zona de cloración, donde la molécula de percloroetileno, sufriría rearrreglos moleculares hasta convertirse en dioxinas o furanos. Sin embargo, como ya ha sido explicado con anterioridad, dicho rearrreglo molecular debe ser explicado a través de un mecanismo complejo de reacción, que involucra un estudio y análisis cinético, los cuales se encuentran fuera del alcance de este Trabajo Especial de Grado, razón por la cual no se estudiará esta vía de formación.

Por otra parte, si comparamos las condiciones de operación en la zona de quema, durante la quema blanca y la quema negra, se puede observar que el escenario más favorable, para conducir a la formación de las PCDD y los PCDF, es durante la quema negra, dado que es en este modo de operación donde se cuenta con cantidades considerables de coque depositado en el catalizador, mientras que cuando se opera en quema blanca, dichas cantidades son más bajas (< al 0,2 %), razón por la cual, es más difícil que ocurra la formación.

De acuerdo a lo anteriormente expuesto, se puede concluir, que el análisis para determinar si existe potencial de formación de PCDD y PCDF durante el proceso de regeneración del catalizador utilizado durante la Reformación Catalítica de Naftas, se realizará específicamente en la zona de quema de la torre de regeneración y bajo las condiciones de operación en quema negra, por constituir este el escenario más favorable para conducir a la formación de dichos contaminantes.

II.2.2. VARIABLES DEL PROCESO

Las variables de operación son de máxima importancia para el desarrollo de la sección de regeneración puesto que una buena operación de la torre de regeneración, depende de la selección apropiada y el control de las condiciones de proceso.

Las cuatro variables de operación de mayor importancia en la torre de regeneración, específicamente en la zona de quema son:

- Flujo de circulación del catalizador.
- Contenido de oxígeno en la zona de quema.
- Contenido de coque en el catalizador gastado.
- Flujo del Gas de regeneración.

El control de estas variables dentro de la torre debe realizarse con la finalidad de alcanzar un único objetivo, el cual es asegurar que todo el coque depositado sobre el catalizador sea quemado en la zona destinada para tal fin (zona de quema), ya que, si la quema ocurre en las zonas subsiguientes pueden producirse serios daños tanto para el catalizador como para el equipo.

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 a su vez depende o se encuentra limitado por las otras tres; y para poder controlarlas de manera eficiente y garantizar el funcionamiento exitoso de la torre se dispone de una curva de operación, en la cual se muestra cómo se encuentran interrelacionadas dichas variables.

En la práctica, el operador tiene control directo sólo sobre dos de las variables mencionadas: el flujo de circulación del catalizador y el oxígeno contenido en la zona de quema. Las otras dos variables, no están bajo control directo del operador.

Las variables de operación deben ser manipuladas, de manera tal, que a la salida de la torre de regeneración, el porcentaje de coque contenido en el catalizador sea menor al 0.2 %, y adicionalmente se debe garantizar que este tenga centro libres de coque y que no contenga esferas negras en los agujeros del mismo.

Adicionalmente, existen otras variables o parámetros de operación dentro de la torre de regeneración, que son de gran importancia para mantener un buen funcionamiento de la misma, dentro de los cuales se encuentran la temperatura, la presión, flujo del gas de cloración y la cantidad de cloro utilizado para regenerar el catalizador. Todas las variables nombradas se describen de forma general a continuación:

1. Flujo de circulación del catalizador:

El catalizador gastado, proveniente del último reactor de la zona de reacción es enviado a la sección de regeneración. Sin embargo, existen rangos aceptables para la circulación del mismo, los cuales a su vez dependen de las otras tres variables mencionadas, como ya fue expresado. De acuerdo a esto, el rango de operación recomendable para la circulación del catalizador se encuentra entre el 50% y el 100 % del valor de diseño de la torre.

2. Contenido de oxígeno en la zona de quema

La cantidad de oxígeno contenida en a zona de quema es controlada mediante el uso de un analizador de oxígeno, el cual, durante condiciones normales de operación controla el exceso de aire presente en la torre, a través del venteo de la misma. A menor cantidad de oxígeno venteado, mayor es el contenido de oxígeno en la zona de quema.

El rango recomendado de oxígeno para la zona de quema se encuentra entre 0,5 y 0,8 % molar. Mayores cantidades de oxígeno ocasionan un aumento de temperatura en la zona de quema, que puede causar daños al catalizador y al equipo. Menores cantidades de oxígeno conllevan a la reducción de la velocidad de quema del coque, que podría no completarse en la zona de quema y como consecuencia esta

seguiría en las zonas siguientes, ocasionando aumentos de temperatura en las mismas y por ende daños al catalizador y al equipo.

3. Coque contenido en el catalizador

Las condiciones de operación en la sección de reacción controlan la cantidad de coque depositado sobre el catalizador gastado. El coque contenido en el catalizador es función del flujo de la carga, la cantidad de octanos del producto, la calidad de la carga, la presión del reactor, flujo de reciclo y el flujo de circulación del catalizador.

El rango recomendado para el porcentaje 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.

4. Flujo del gas de regeneración

El flujo de regeneración del gas no está controlado. La tasa de flujo es la máxima que acepta el soplador de la torre de acuerdo a su capacidad. El flujo es función de la capacidad del soplador y de la caída de presión a través de la Zona de Quema.

El flujo de gas recomendado es el 100% del diseño.

5. Temperaturas del lecho en la zona de quema

Las condiciones de operación en la sección de regeneración controla la temperatura del lecho en la zona de quema. Estas temperaturas del lecho dan una aproximación o indicación muy buena de la quema del coque en la zona de quema y debe ser revisada regularmente.

La temperatura del lecho es función del oxígeno que entra a la zona de quema, el flujo de circulación del catalizador, el coque contenido en el catalizador gastado y el flujo del gas de regeneración, y aumenta a medida que la quema del coque aumenta también. La máxima temperatura recomendada en la zona de quema es de 593 °C. Mayores temperaturas causan daños al catalizador y al equipo.

Adicionalmente las temperaturas de entrada a cada zona son controladas utilizando controladores de temperatura siendo las recomendadas las siguientes:

- Zona de quema: 477 °C
- Zoa de cloración: 510 °C
- Zona de secado: 565 °C
- Zona de reducción: 543 °C

6. Presión de operación de la torre

La presión de operación recomendada para la torre de regeneración es de 35 psig (2.5 Kg/cm²g) y es controlada utilizando un controlador de presión. Menores presiones disminuyen la capacidad de quema del coque en la zona de quema y mayores presiones disminuyen la remoción del agua en la zona de secado.

7. Flujo del gas de cloración

El analizador de oxígeno controla el flujo del gas de cloración indirectamente, controlando el exceso de aire venteado de la zona de secado. El remanente del aire de la zona de secado se convierte en el gas de cloración, el cual promueve el paso de cloración/oxidación, pero también es el aire requerido para la zona de quema. Esto significa que el flujo de gas de cloración depende del flujo de circulación del catalizador y del coque contenido en el catalizador gastado.

El rango recomendado de operación para el gas de cloración se encuentra entre el 50 y el 100 % del diseño.

8. Cloro utilizado para regenerar el catalizador

El cloro requerido para regenerar en catalizador es controlado utilizado una bomba de inyección del compuesto orgánico clorado, la cual lo inyecta en la zona de cloración.

El rango de operación recomendado de cloro 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 siguientes cálculos:

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:

$$\text{Cantidad de cloro requerida} = \text{cantidad de cloro deseada} - \text{cantidad de cloro contenida en el catalizador gastado} \quad (18)$$

A partir de este valor se calcula el flujo del compuesto clorado requerido (Ver Apéndice 2).

II.3. MOLÉCULA DE COQUE

Como ya ha sido expresado con anterioridad, durante el proceso de Reformación de Naftas, se producen reacciones secundarias, no deseadas, en las cuales se forman diversas sustancias orgánicas que se depositan sobre el catalizador, envenenándolo y disminuyendo su eficiencia. Dichas sustancias son conocidas como coque, el cual, en este estudio, constituye la molécula precursora de la formación de los PCDD y PCDF.

Sin embargo, el coque es considerado una molécula compleja, que puede presentar diferentes estructuras moleculares, de acuerdo a las condiciones del proceso donde se esté generando, y por lo tanto, puede ser representada por varios modelos. Con la finalidad de poder realizar la simulación de las reacciones químicas responsables de la formación de los PCDD y los PCDF, se procedió a seleccionar una molécula modelo representativa del coque depositado en el catalizador. Esto se realizó partir de resultados reportados en trabajos previos, ya que, no se pudo realizar la caracterización de una muestra de coque formado en el proceso CCR de CRP debido a problemas técnicos y de personal, y en la Planta tampoco se dispone de datos del mismo.

Una de las sustancias que se utilizan como modelo para simular las reacciones químicas en la cual está involucrado el coque es el pireno y sus derivados, ya que, es una sustancia muy estable y emula al coque, además de que se cuenta con suficiente información de sus propiedades termodinámicas, lo cual lo hace un modelo bastante práctico para poder ser utilizado en simulaciones. En la figura N° 32 se muestra una molécula del pireno.

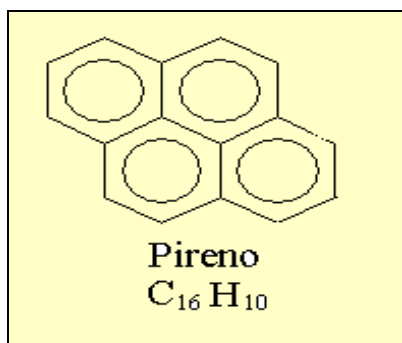


Figura N° 32. Molécula de pireno

No obstante, este tipo de molécula (pireno), a pesar de ser un modelo bastante sencillo de representación del coque, no es la única molécula que podría servir para tal fin. Esto se comprobó en una investigación realizada por Beard et al., el cual utilizó muestras de catalizador gastado tomadas de una planta de Reformación Catalítica de Naftas de una de las mayores industrias petroleras.

Dichas muestras fueron sometidas a un estudio cromatográfico, con la finalidad de identificar cual o cuales moléculas conformaban el coque o material depositado en el catalizador.

Los resultados obtenidos de este estudio, demostraron que el coque depositado sobre el catalizador contiene grandes cantidades de hidrocarburos aromáticos, entre los cuales se encuentran el pireno y el antraceno, entre otros, que se pueden observar en la figura N° 33 que se muestra a continuación:

Como se puede observar en las gráficas, el coque está constituido por diferentes moléculas y compuestos aromáticos, sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos, las moléculas que se encuentran en mayores proporciones son el pireno, el antraceno y el naftaleno, razón por la cual, dichas moléculas se escogieron como tres modelos representativos del coque depositado en el catalizador, para realizar las simulaciones y cálculos correspondientes a este trabajo de investigación.

II.4. REACCIONES QUÍMICAS PROPUESTAS (PCDD y PCDF)

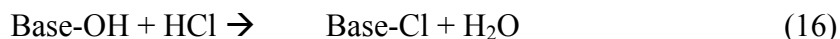
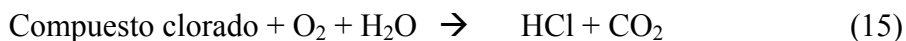
Una vez analizados los modos de operación y las variables de mayor importancia del proceso de proceso de Regeneración, y realizada la selección de las moléculas representativas del coque depositado en el catalizador, se procedió a establecer las reacciones químicas que podrían conducir a la formación de PCDD y PCDF, para cada uno de los isómeros a estudiar.

Es importante destacar, que dichas reacciones propuestas, están basadas en las reacciones generales que se llevan a cabo en el proceso de Regeneración del Catalizador, específicamente en la zona de quema y en la zona de cloración, ya que, es en estas zonas donde se cuenta con la combinación de los elementos que deben estar presentes para que ocurra la formación de las PCDD y los PCDF. En este sentido, a pesar de que el estudio de la factibilidad que existe en el proceso para conducir a la formación de dichos contaminantes, se restringió a la zona de quema, también es importante entender y conocer las reacciones que ocurren durante la cloración, puesto que el aire utilizado en la zona de quema proviene de la zona de cloración, por lo tanto, el mismo contiene percloroetileno, que es el compuesto clorado utilizado para el rejuvenecimiento del catalizador, razón por la cual dichas reacciones pueden afectar la formación de los contaminantes en estudio.

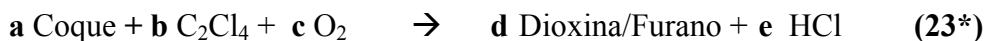
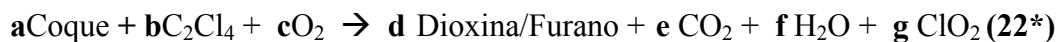
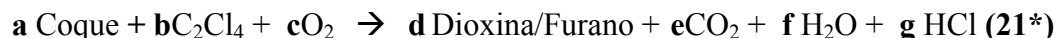
Como ya ha sido explicado, en la zona de quema de la torre de regeneración, la reacción principal que se lleva a cabo es la de combustión, cuya forma general es:



Mientras que en la zona de cloración las reacciones principales que se llevan a cabo son 2. En la primera, a partir del compuesto clorado se forma ácido clorhídrico, que es el que posteriormente reacciona con la base del catalizador, logrando así la cloración de la misma:



En base a las reacciones del proceso descritas y a las investigaciones realizadas acerca de la formación de dioxinas y furanos, se propusieron cuatro reacciones químicas generales, para la zona de quema, operando en quema negra, y donde el mecanismo de formación que se está evaluando es vía precursores, que podrían conducir a la formación de los contaminantes en estudio, en el proceso de regeneración del catalizador, las cuales se presentan a continuación:



Se puede observar que las reacciones químicas propuestas en este Trabajo Especial de Grado están identificadas con un asterisco y en negrilla, esto se hizo con el fin de distinguirlas de las demás reacciones reportadas en esta investigación.

Las letras **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f**, y **g**, indican los coeficientes estequiométricos de la reacción; y la posición donde dice dioxina o furano, corresponde al isómero respectivo para cada caso a estudiar. Adicionalmente, es importante destacar, que como hay tres modelos de coque, cada una de las reacciones propuestas, será simulada para cada una de ellos.

En las reacciones propuestas se puede observar, que partiendo de los reactantes base, los cuales son el coque depositado sobre el catalizador que se desea quemar en el proceso, el oxígeno requerido para tal fin y el percloroetileno, que está contenido en el aire, existen 4 posibles productos que obedecen a una lógica:

En el primer caso, partiendo de la reacción general de combustión que se da en la zona de quema, se supone que además de los productos de combustión que son dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), se podrían estar generando las dioxinas (PCDD) y los furanos (PCDF).

En el segundo caso se parte de la reacción que se da en la zona de cloración para producir HCl, requerido por el proceso para la cloración de la base del catalizador (M.U., s.f.), y se supone que los PCDD y los PCDF también se podrían estar generando a partir de esta reacción.

En el tercer caso, se tomó en consideración la posibilidad de generar ClO_2 en lugar de HCl, puesto que el primero puede ser un producto posible cuando ocurre una combustión en presencia de un compuesto clorado. Sin embargo, de antemano se sabe que esta reacción puede ser desfavorable en comparación con la reacción de formación del HCl, por ser este más estable que el ClO_2 .

En el cuarto caso, se toma en cuenta que el HCl es una sustancia muy estable, por lo cual es posible que los reactantes se dirijan principalmente a la formación del mismo y aquí se podrían estar formando también las PCDD y los PCDF.

III. SIMULACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

Una vez identificadas las variables críticas del proceso, así como las reacciones químicas que podrían conducir a la formación de dioxinas y furanos en el proceso de regeneración del catalizador, se procedió a realizar la simulación de las mismas con la finalidad de verificar o descartar su formación.

Para ello se trazó una estrategia de simulación, que consta de varias etapas, descritas en la metodología, las cuales serán explicadas en detalle a continuación:

III.1. ESPECIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS

El conocimiento de las propiedades termodinámicas (c_p , ΔH_f y S) de las dioxinas y furanos es de gran importancia y utilidad para poder entender los mecanismos de formación de dichas sustancias en procesos térmicos. Además, ayudan en un control efectivo o eliminación de las emisiones de los PCDD/PCDF durante la combustión térmica y los procesos de reducción (Tan y otros, 2001).

Originalmente, esta etapa consistía en especificar las propiedades termodinámicas de las dioxinas y los furanos, objeto de este estudio, a partir de investigaciones previas, en las que dichas propiedades se encontraban reportadas. Sin embargo, cuando se recurrió a la bibliografía, en busca de datos termodinámicos, se encontró que, a pesar de que las PCDD y los PCDF son uno de los contaminantes químicos que más se han estudiado, no existen datos termodinámicos estándar para

estas sustancias o contaminantes, razón por la cual, el entendimiento de su formación y distribución relativa de congéneres a partir de las fuentes de emisión, se encuentra limitado de manera significativa y cuantitativa (Eun Lee y Choi, 2003).

Desafortunadamente debido al gran número de isómeros existentes y a la elevada toxicidad de ciertos isómeros, la información experimental de sus propiedades termodinámicas es difícil de obtener. Hasta ahora, solo se encuentran disponibles valores experimentales de entalpías de formación para 3 isómeros: el 1MCDD: $-(21,1 \pm 1,1)$ Kcal/mol, el 2MCDD: $-(17,7 \pm 0,8)$ Kcal/mol y el 2,3 DiCDD: $-(26,7 \pm 1,6)$ Kcal/mol. (Eun Lee y Choi, 2003; Tan y otros, 2001).

En ausencia de data experimental, algunas estimaciones y predicciones teóricas de las propiedades termodinámicas, particularmente de la entalpía de formación, han sido reportadas. Para ello, los investigadores (Tan y otros, 2001) han hecho uso de diversos programas que trabajan con modelos moleculares computacionales, dentro de los cuales se pueden citar los siguientes:

- Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO)
- Parametrized Model 3 (PM3)
- AM1
- Adición de grupos (GAM)
- Density Functional Theory (DFT).

Sin embargo, los datos de entalpías de formación reportados en las investigaciones (Dorofeeva, Iorish y Moiseeva, 1999; Dorofeeva y Yungman, 2003; Eun Lee y Choi, 2003), presentan discrepancias de valores por encima de 30 Kcal/mol y esta es una de las razones principales por las cuales no se han podido establecer unos valores estándar para las propiedades termodinámicas de esta numerosa familia de compuestos organoclorados (Eun Lee y Choi, 2003).

Debido a que el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es determinar la potencial formación de dioxinas y furanos que podría existir en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas, a través de consideraciones termodinámicas, es necesario disponer de las propiedades termodinámicas, específicamente, de la entalpía, entropía y capacidad calorífica de los isómeros acotados para este estudio, para poder realizar los cálculos termodinámicos correspondientes. Para ello se procedió a realizar una revisión bibliográfica de los autores que han realizado estudios de este tipo y de los resultados obtenidos por los mismos.

Entre los autores que han calculado valores teóricos de entalpías de formación para las PCDD y los PCDF es importante destacar los siguientes: Koester y Hites, 1988 y Fokin et al., 1989, quienes trabajaron con el modelo computacional MNDO; Saub (1982-1893), Murabayashi y Moesta (1992), Ritter y Bozzelli (1994), Thompson (1995), Dorofeeva y Gurvich, por adición de grupos; y Jung Eun Lee, Wonyoung Choi y Byung Jin Mhin (2003), Dorofeeva, O. y Yungman, V (2003) por DFT. Algunos de los resultados obtenidos por los autores citados se encuentran listados en la tabla N° 7 que se presenta a continuación (Dorofeeva y otros, 1999; Dorofeeva y Yungman, 2003; Eun Lee y Choi, 2003).

Tabla N° 7. Entalpías de formación de dioxinas y furanos, calculadas por varios métodos computacionales.

Molécula	Experimental	MNDO	GAM	DFT (A)	DFT (B)	DFT (C)
DD (*)	-14.8 ± 4.4 -12.52± 2.2	-23.53	-14.8±3.8	-	-11.65	-
1-MCDD(*)	-22.05 ±4.8	-	-22.45±10	-	-17.12	-17.15

Tabla N° 7. Entalpías de formación de dioxinas y furanos, calculadas por varios métodos computacionales (cont.).

Molécula	Experimental	MNDO	GAM	DFT (A)	DFT (B)	DFT (C)
2-MCDD^(*)	-18.53 ±3.3	-	-22.45±10	-20.55	-19.08	-19.05
2,3 DCDD^(*)	-27.98±6.9	-	-28±10	-	-23.6	-23.65
2,3,7,8, TCDD^(**)	-	-46.75	-41±15	-31.92	-34.44	-34.03
1,2,3,7,8 PxCDD^(**)	-	-	-	-32.04	-	-37.8
1,2,3,4,7,8 HxCDD	-	-49.15	-55±30	-31.81	-	-42.45
1,2,3,4,6,7,8 HpTCDD	-	-50.20	-61.5±35	-31.53	-	-45.85
OCDD	-	-50.88	-68.75±40	-30.86	-	-50.08
DF^(*)	13.83±0.3 11.83±4.8	-	13.83±5	-	-	-
2,3,7,8 TCDF^(**)	-	-9.3	-12.5±10	-	-	-
2,3,4,7,8 PxCDF^(**)	-	-	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8 HxTCDF	-	-13.7	-26.25 ±25	-	-	-
OCDF	-	-12.63	-40.25±35	-	-50.73	-

En la tabla presentada, las moléculas señaladas con (*), corresponden a aquellos isómeros de dioxinas y furanos, de los cuales se han calculado valores de entalpía de formación experimentales, mientras que los señalados con (**),

corresponden a los 4 isómeros (2 de dioxinas y 2 de furanos) que presentan mayor toxicidad, y que son objeto de estudio de esta investigación. El resto de los valores reportados corresponden a isómeros de menor toxicidad.

Como se puede observar, existen numerosas discrepancias entre los valores de entalpía de formación calculados por los diferentes autores y por los distintos métodos disponibles para tal fin, presentando discrepancias de valores por encima de 30 Kcal/mol, como ya ha sido expuesto.

Adicionalmente, es importante destacar, que específicamente, para los 4 isómeros de interés para esta investigación, 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, o de ninguno para el caso del furano más tóxico, el 2,3,4,7,8 PxCDF.

Otro punto que es importante resaltar en la tabla, 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, se hace mayor, especialmente los calculados por DFT, en comparación con el resto de los métodos. Esto se debe a que ninguno de los métodos, a excepción del DFT, toma en consideración en los cálculos, las fuertes interacciones entre el oxígeno y el cloro (efectos estéricos) por lo cual, los valores de entalpía de formación, aumentan el margen de error a medida que las sustituciones de cloro aumentan también. Esto se puede observar mejor en la figura N° 34, donde se muestra un gráfico que representa las diferencias entre los distintos programas, las cuales serán explicadas a continuación:

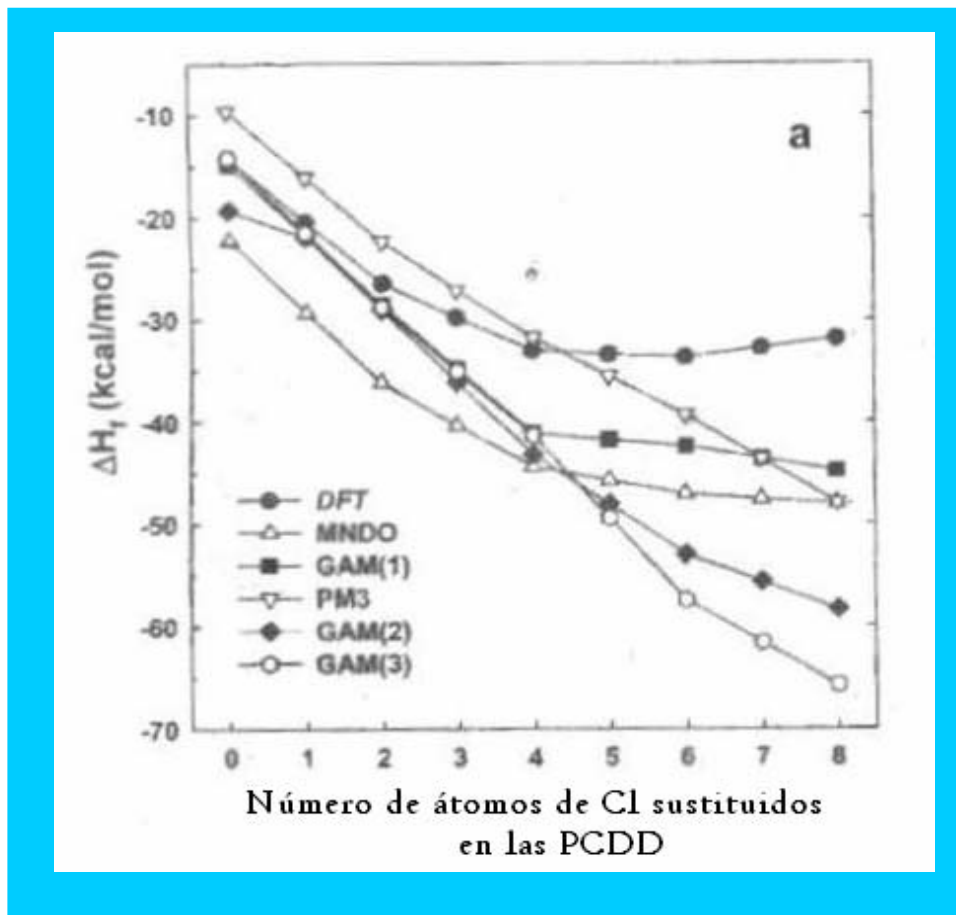


Figura N° 34. ΔH_f para los diferentes congéneres de dioxinas, calculadas por diferentes métodos computacionales (Eun Lee y Choi, 2003).

Los resultados basados en el método semiempírico de adición de grupos (GA) predicen que las entalpías de formación decrecen con el aumento del número de cloros y que la entalpía de formación de la OCDD es la más baja de todos los PCDD.

Por otra parte, los métodos PM3, GAM(2) y GAM(3) indican que la entalpía de formación decrece linealmente con el aumento del número de cloros.

MNDO y GAM(1) indican que la pendiente de decrecimiento de la entalpía de formación disminuye a medida que aumentan en número de cloros sustituidos hasta volverse asintótica.

Finalmente, el método DFT muestra un ligero decrecimiento de la entalpía desde la dioxina tetraclorada hasta la octaclorada.

Las diferencias entre todos los cálculos puede ser buscada sistemáticamente analizando los efectos estéricos entre los cloros y las diferentes posiciones en las que estos pueden estar sustituidos. De forma general, el aumento del grado de cloración aumenta la estabilidad de los PCDD. Sin embargo, los efectos estéricos entre las moléculas de cloro y oxígeno contrarrestan esta estabilidad cuando se sustituyen mas de 3 cloros en la estructura bencénica.

Una estimación real de los efectos de repulsión entre los cloros es crítica para poder realizar predicciones cuantitativas de la formación de PCDD. Las diferencias entre el método DFT y el resto de los métodos, es que estos últimos subestiman los efectos estéricos.

El método de GAM, a pesar de ser considerado un método muy exacto, no trata la repulsión intramolecular, porque utiliza moléculas que contienen cloros como sustitutos que solo aproximan este efecto de repulsión. Por lo tanto todas las estimaciones hechas por GAM asumen que la cloración de un anillo no tiene efecto o influencia sobre el otro anillo en el cálculo de las propiedades termodinámicas.

En vista de las grandes diferencias entre los valores de entalpía de formación de las PCDD y los PCDF, calculados por los diversos autores, y de la ausencia de valores para los isómeros más tóxicos, objeto de estudio de esta investigación, se procedió a realizar los cálculos de las propiedades termodinámicas: entalpía de formación, capacidad calorífica y entropía para los 4 isómeros seleccionados, por medio del uso de programas de química computacional, los cuales involucran mecánica cuántica y mecánica molecular.

Las propiedades termodinámicas fueron calculadas en conjunto con la investigación marco de este trabajo especial de grado, Maestría en Ingeniería Ambiental de la Universidad Católica Andrés Bello. De forma resumida se puede indicar, que estas propiedades fueron calculadas por tres métodos computacionales diferentes: AM1, MINDO3 y PM3, encontrándose grandes diferencias entre los tres. Los resultados obtenidos se presentan a continuación para cada dioxina y furano estudiado. En primer lugar en la tabla N° 8 se tiene el caso para la dioxina TCDD.

Tabla N° 8. Propiedades termodinámicas de la dioxina TCDD, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.

MÉTODO	AM1	MINDO3	PM3
Temp. (K)	300	300	300
H.O.F. (Kcal/mol)	-19.44	327.88	-32.48
Cp (cal/K/mol)	54.91	61.01	57.12
Entropía(cal/K/mol)	123.08	126.29	124.92

En la tabla N° 9 se presentan los resultados obtenidos para el furano TCDF.

Tabla N° 9. Propiedades termodinámicas del furano TCDF, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.

MÉTODO	AM1	MINDO3	PM3
Temp. (K)	300	300	300
H.O.F. (Kcal/mol)	13.63	188.282	1.89
Cp (cal/K/mol)	51.48	61.05	53.63
Entropía(cal/K/mol)	115.99	126.71	118.46

A continuación, en la tabla N° 10 se presentan las propiedades termodinámicas calculadas para la dioxina PxCDD.

Tabla N° 10. Propiedades termodinámicas de la dioxina PxCDD, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.

MÉTODO	AM1	MINDO3	PM3
Temp. (K)	300	300	300
H.O.F. (Kcal/mol)	-21.20	524.51	-36.23
Cp (cal/K/mol)	58.46	65.88	60.85
Entropía(cal/K/mol)	131.97	133.79	131.97

En la tabla N° 11 se reportan los resultados obtenidos de las propiedades termodinámicas para el furano PxCDF.

Tabla N° 11. Propiedades termodinámicas del furano PxCDF, calculadas por los métodos computacionales AM1, MINDO3 y PM3.

MÉTODO	AM1	MINDO3	PM3
Temp. (K)	300	300	300
H.O.F. (Kcal/mol)	9.59	243.22	-2.65
Cp (cal/K/mol)	55.01	60.89	57.32
Entropía(cal/K/mol)	122.47	128.21	125.46

De los valores calculados, los encontrados por el programa MINDO 3 fueron descartados, ya que, mostraban desviaciones considerables con respecto a los datos reportados en la bibliografía, por lo que se concluyó que este programa en particular no está parametrizado para este tipo de sustancias (organocloradas); en cuanto a los valores calculados por el método AM1, se encontraron fuertes desviaciones respecto

a las moléculas patrones utilizadas, al igual que en el caso anterior, por lo cual, también fueron descartados estos resultados. Finalmente, los valores calculados por el método PM3, son los que usaron para realizar las simulaciones, ya que estos resultados presentaron menores desviaciones con respecto a las moléculas patrones utilizadas.

Esta selección, se realizó, apoyándose en los resultados obtenidos por Dorofeeva y Yungman (2003), los cuales realizaron cálculos de valores de entalpía de formación, por el método DFT, tomando en consideración los efectos estéricos presentes entre las moléculas de cloro y oxígeno y los compararon con valores calculados por PM3 y por adición de grupos, encontrando que los resultados obtenidos por PM3 y DFT, tenían muy poca desviación entre sí. Esto se puede observar en la figura N° 35 que se presenta continuación:

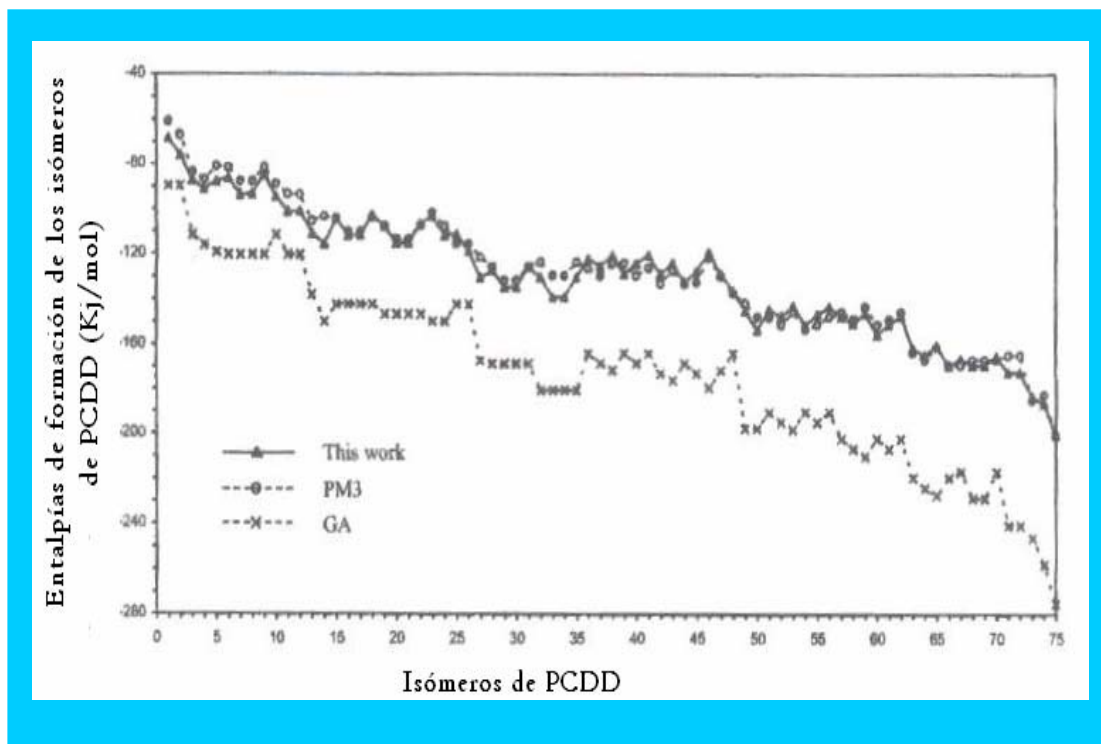


Figura N° 35. Comparación de las entalpías de formación para los isómeros de PCDD, calculados por DFT, PM3 y GAM (Dorofeeva y Yungman, 2003).

En base a este gráfico, los valores reportados en la tabla N° 7 de entalpía de formación calculados por DFT, fueron comparados con los valores calculados en este trabajo por PM3, encontrándose que las diferencias eran poco significativas, al menos para los isómeros tetraclorados y pentaclorados. A medida que aumentaba la cloración, las diferencias se hacían mayores, lo cual coincide con la tendencia de las curvas mostradas en la figura N° 34, donde se observa que cuando la molécula tiene más de 5 cloros sustituidos los valores se desvían de forma más pronunciada, ya que el PM3, no considera efectos estéricos en sus cálculos. Sin embargo, para los isómeros que tienen hasta 5 átomos de cloro sustituidos, se puede decir que el PM3 da una buena aproximación, del valor de las propiedades termodinámicas, razón por la cual, los resultados obtenidos a partir de este método fueron utilizados en esta investigación.

III.2. RANGO DE LAS VARIABLES DE SIMULACIÓN

En esta sección se presentan los valores de diseño máximos y mínimos de las variables de operación de mayor importancia para la Sección de Regeneración del Catalizador. Como ya fue explicado en la sección II.2.2. (Variables de Operación), de las 4 variables de operación principales de la torre de regeneración, el operador solo tiene control directo sobre dos de ellas: el flujo del catalizador y el contenido de oxígeno requerido en la zona de quema. Si embargo, como estas variables son dependientes, al fijar el valor de una de ellas, de manera indirecta queda fijado también el de la otra.

Para el caso particular de la planta de CRP, el flujo de catalizador que se envía a la torre de regeneración es constante, con un valor de 1600 Kg/h de catalizador, lo cual equivale a operar la torre al 80% de la capacidad de diseño. Partiendo de este valor, y basándose en la curva de operación que interrelaciona las cuatro variables de operación de mayor importancia, se procedió a calcular los porcentajes máximos y

mínimos de carbón contenido en el catalizador y de oxígeno requerido para la zona de quema, a los cuales se podría operar la torre de regeneración, de acuerdo a las condiciones de diseño de la misma. Dichos valores se reportan en la tabla N° 12 que se presenta a continuación:

Tabla N° 12. Datos de diseño de reactantes en la Sección de Regeneración, de la planta de CRP (MU, s.f.)

Datos de diseño de CRP (%)					
Carbón		Oxígeno		Cloro	
Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
4.2	7.4	0.5	0.8	0.2	0.4

Adicionalmente, en la tabla N° 12, se reportan los porcentajes máximos y mínimos de cloro que se pueden alimentar al proceso, para clorar la base del catalizador, ya que esta pierde cloro durante el proceso de Reformación de Naftas.

A partir de los porcentajes reportados en la tabla N° 12, se procedió a realizar el cálculo de los moles máximos y mínimos de coque, de oxígeno y de percloroetileno, que fueron utilizados posteriormente, en las simulaciones de las reacciones químicas, para encontrar la distribución de productos en el equilibrio, haciendo uso del reactor de Gibbs. Dichos cálculos se encuentran reportados en el Apéndice N° 2.

III.3. ESPONTANEIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS PROPUESTAS, DESDE EL PUNTO DE VISTA TERMODINÁMICO (ΔGr).

La simulación de las reacciones químicas propuestas para verificar o descartar la formación de PCDD y PCDF en el proceso de Reformación Catalítica de Naftas se realizó en dos partes: en primer lugar, se utilizó el programa computacional QB_Therm V1.0 para determinar el cambio de energía libre de cada reacción propuesta (ΔGr), con la finalidad de determinar si las mismas son espontáneas o no; y en segundo lugar, a partir de estos resultados, se calculó la distribución de productos en el equilibrio a través del reactor de Gibbs.(Machín, 2006).

A fin de determinar la espontaneidad de las 4 reacciones químicas propuestas para la formación de PCDD y PCDF, en el punto II.4 de este capítulo, las mismas fueron simuladas para cada uno de los isómeros a estudiar, es decir para las dioxinas TCDD y PxCDD y para los furanos TCDF y PxCDF, y a su vez para cada una de las moléculas modelo de coque seleccionadas, es decir, para el pireno, el antraceno y el naftaleno, a una temperatura de 480 °C, la cual es la recomendada en la Zona de Quema que es la zona en estudio lo que da un total de 48 simulaciones, las cuales se presentan en detalle a continuación.

Es importante destacar, que el programa QB_Therm V1.0 requiere que las reacciones químicas estén balanceadas para poder hallar sus cambios de energías libres de reacción (ΔGr). Para realizar los balances estequiométricos se hizo uso del Programa de balances químicos QB_Chem (Machín, 2006), el cual trabaja con un algoritmo que permite chequear la consistencia estequiométrica en la estructura de las reacciones químicas antes de proceder a su balanceo, es decir, que verifica que no hayan violaciones de balance de masas y de este modo se puede predecir si dichas reacciones se pueden llevar a cabo teóricamente (Machín, 2006). Es importante resaltar que este programa realiza los balances estequiométricos con números enteros.

III.3.1. BALANCE DE LAS REACCIONES QUÍMICAS

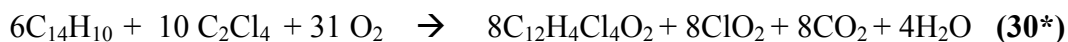
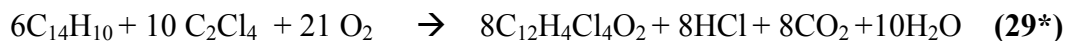
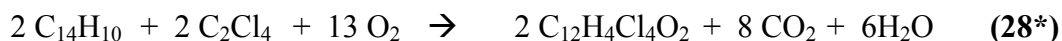
A continuación, se reportan los balances obtenidos para las reacciones químicas de la dioxina más tóxica que es la TCDD, al igual que para el furano más tóxico, el PxCDF. Los balances estequiométricos de las reacciones con los otros contaminantes en estudio, TCDF y PxCDD, se reportan en el apéndice N° 1.

Dioxina TCDD

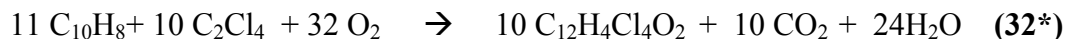
- Pireno



- Antraceno

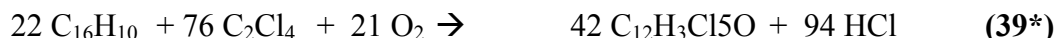
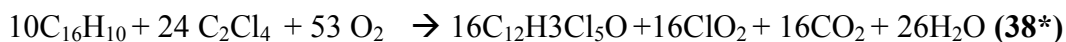
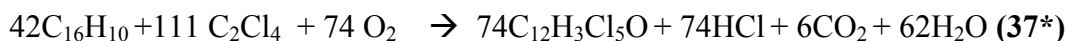
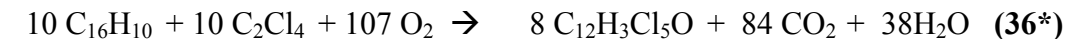


- Naftaleno

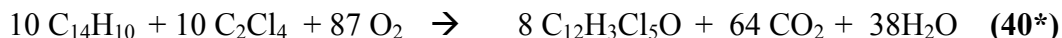


Furano PxCDF

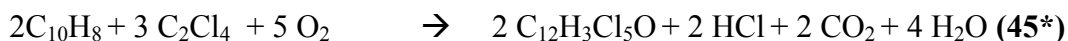
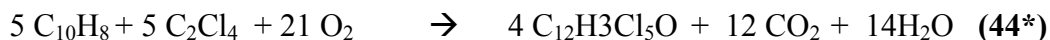
- Pireno



- Antraceno



- Naftaleno



III.3.2. CAMBIO DE ENERGÍAS LIBRES DE REACCIÓN (ΔGr) DE LAS REACCIONES QUÍMICAS PROPUESTAS.

Una vez balanceadas cada una de las reacciones a simular, se procedió a calcular el ΔGr para cada una de ellas para determinar su espontaneidad como ya fue expresado con anterioridad. Para ello, el programa QB_Therm V1.0 calcula la entalpía de formación ($\Delta H_f(T)$), la entropía absoluta de formación ($S_f(T)$) y la energía libre de formación ($\Delta G_f(T)$) de un compuesto dado 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 (Cp) que normalmente está expresada bajo la forma de un polinomio, (Machín, 2006).

Estos cálculos se realizan mediante las ecuaciones:

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(298K) + \int_{298}^T C_p dT \quad (48)$$

$$S_f(T) = S_f(298K) + \int_{298}^T (C_p/T) dT \quad (49)$$

$$\Delta G_f(T) = \Delta H_f(T) - T \cdot S_f(T) \quad (50)$$

Estos cálculos se realizaron para cada uno de los compuestos que participan en las reacciones propuestas, a la temperatura de 480 °C. Los resultados se muestran a continuación en la tabla N° 13:

Tabla N° 13. Entalpías de formación ($\Delta H_f(T)$), entropías absoluta de formación ($S_f(T)$) y energías libres de formación ($\Delta G_f(T)$) de cada compuesto, a una temperatura de T=480 °C.

Compuestos	$\Delta H_f(T)$	$S_f(T)$	$\Delta G_f(T)$
TCDD	-29.0	-98.6	41.1
TCDF	5.1	-81.9	63.1
PxCDD	-30.6	-98.4	39.3
PxCDF	2.7	-81.7	60.5
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
CO₂	-93.3	1.9	-94.8
H₂O	-61.5	-16.9	-49.3
HCl	-23.5	-0.3	-23.3

Es importante resaltar, que en vista de que el programa de simulación utilizado (QB_Therm V1.0) no disponía en su base de datos de las PCDD, los PCDF, el percloroetileno, dióxido de cloro y el pireno, se tuvo que introducir al mismo las propiedades termodinámicas de estas sustancias a la temperatura de 298 K, que es la que requiere el programa para ejecutar sus cálculos. Es importante destacar que, como se explicó anteriormente, las propiedades de las PCDD y los PCDF fueron calculadas con el programa de química computacional PM3 y las propiedades de las demás sustancias se obtuvieron de una base de datos experimentales.

Una vez calculadas las entalpías, entropías y las energías libres de formación de cada uno de los reactantes y productos de una reacción química, el programa procede a calcular los cambios de entalpía (ΔH), de entropía (ΔS) y de energía libre (ΔG) asociada a la reacción química (ob.cit.), como se muestra a continuación en las siguientes reacciones:

$$\Delta H = \Delta H_{fp} - \Delta H_{fR} \quad (51)$$

$$\Delta S = S_{fp} - S_{fR} \quad (52)$$

$$\Delta G_r = \Delta G_{fp} - \Delta G_{fR} \quad (53)$$

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.

Los resultados obtenidos del cambio de energía libre de reacción para las reacciones químicas propuestas con las tres moléculas representativas de coque a la temperatura de 480 °C, se tabularon por cada dioxina y furano seleccionados como se muestran a continuación, en primer lugar en la tabla N° 14 se tiene a la dioxina TCDD:

Tabla N° 14. Cambio de energías libres de reacción (ΔGr) para las reacciones propuestas de generación de la TCDD (por molécula de coque).

Moléculas de coque	Cambio de energías libres de reacción, ΔGr (Kcal)			
	Reacción (20*)	Reacción (21*)	Reacción (22*)	Reacción (23*)
Pireno (C ₁₆ H ₁₀)	-801.0	-314.6	-273.3	-145.2
Antraceno C ₁₄ H ₁₀	-607.3	-315.8	-279.7	-163.4
Naftaleno C ₁₀ H ₈	-248.6	-249.5	-223.6	-137.7

De acuerdo con los resultados reportados en la tabla N° 14, las energías de formación de las cuatro reacciones propuestas, tomando en cuenta las tres moléculas de coque seleccionadas, para la formación de la dioxina TCDD son números negativos, lo cual indica que las reacciones son espontáneas, es decir, termodinámicamente las reacciones propuestas promueven la formación de la dioxina TCDD. Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos para cada una de las moléculas de coque utilizadas, se puede observar que las reacciones con el naftaleno son las que presentan los ΔGr mayores en todas las reacciones, mientras que el antraceno promueve reacciones más espontáneas y por ende más favorables termodinámicamente, en comparación con las otras dos moléculas, a excepción de la reacción número (20*), en la que el pireno promueve la reacción más espontánea.

Era de esperarse que los cambios de energía de reacción obtenidos con la molécula de pireno fueran más espontáneas, debido a que el pireno tiene un cambio de energía libre de formación (ΔGf) mayor que la del antraceno y el naftaleno, por lo cual es más inestable y debería promover una reacción química más espontánea. Sin embargo, en este caso particular, este comportamiento no se cumple, debido a

problemas de efectos residuales de los coeficientes, es decir, al efecto que tiene el coeficiente estequiométrico que acompaña a cada molécula del coque, los cuales difieren considerablemente entre si y son utilizados en los cálculos realizados por el programa como ya fue explicado, afectando los resultados obtenidos y desviándolos del comportamiento esperado.

A continuación en la tabla N° 15 se encuentran reportados los ΔGr para el furano TCDF:

Tabla N° 15. Cambio de energías libres de reacción (ΔGr) para las reacciones propuestas de generación de la TCDF (por molécula de coque).

Moléculas de coque	Cambio de energías libres de reacción, ΔGr (Kcal)			
	Reacción (20*)	Reacción (21*)	Reacción (22*)	Reacción (23*)
Pireno (C ₁₆ H ₁₀)	-779.1	-155.1	-239.9	-106.8
Antraceno C ₁₄ H ₁₀	-585.4	-147.2	-250.4	-128.7
Naftaleno C ₁₀ H ₈	-228.7	-228.6	-202.8	-112.1

Los resultados reportados en la tabla N° 15, muestran un comportamiento similar al de la formación de la dioxina TCDD, ya que los ΔGr de las cuatro reacciones propuestas, para la formación del furano TCDF son números negativos, lo cual indica que las reacciones son espontáneas y por ende promueven termodinámicamente la formación del TCDF.

En este caso, a diferencia del anterior, no hay un comportamiento establecido, que muestre una relación entre las moléculas de coque utilizadas, y los valores de

cambio de energía libre de reacción obtenidos, o dicho de otra manera, entre la espontaneidad de las reacciones y las moléculas de coque. Esto se debe, a lo explicado anteriormente de los problemas de efectos residuales.

A continuación en la tabla N° 16 se encuentran reportados los cambios de energías libres de reacción para la dioxina PxCDD:

Tabla N° 16. Cambio de energías libres de reacción (ΔGr) para las reacciones propuestas de generación de la PxCDD (por molécula de coque).

Moléculas de coque	Cambio de energías libres de reacción, ΔGr (Kcal)			
	Reacción (20*)	Reacción (21*)	Reacción (22*)	Reacción (23*)
Pireno (C ₁₆ H ₁₀)	-1077.6	-360.6	-317.2	-185.5
Antraceno C ₁₄ H ₁₀	-883.9	-356.0	-318.1	-199.9
Naftaleno C ₁₀ H ₈	-427.7	-278.2	-251.1	-164.6

Los resultados reportados en la tabla N° 16, muestran un comportamiento similar al de los dos casos anteriores, encontrándose que las reacciones propuestas para la formación de la dioxina PxCDD son extremadamente espontáneas, lo cual se evidencia en los valores de los ΔGr y por ende promueven la formación termodinámica de este compuesto.

En relación a las moléculas de coque seleccionadas, se puede observar que el pireno y el antraceno son los que promueven termodinamicamente reacciones más espontáneas. Mientras que las reacciones con el naftaleno, dan como resultado ΔGr mayores, lo cual es equivalente a decir que son menos espontáneas, en comparación con las demás.

Para este caso, si se puede decir que se obtuvo un comportamiento esperado, ya que, las energías libres de formación del pireno y el antraceno son altas y muy parecidas, por lo cual deberían promover reacciones más espontáneas debido a su inestabilidad. Mientras que la energía libre de formación del naftaleno es menor, lo cual la hace más estable y por lo tanto, debería tener una promoción de reacciones menor.

En la tabla N° 17 se encuentran reportados los cambios de energías libres de reacción para el furano PxCDF:

Tabla N° 17. Cambio de energías libres de reacción (ΔGr) para las reacciones propuestas de generación del PxCDF (por molécula de coque).

Moléculas de coque	Cambio de energías libres de reacción, ΔG (Kcal)			
	Reacción (20*)	Reacción (21*)	Reacción (22*)	Reacción (23*)
Pireno (C ₁₆ H ₁₀)	-1060.6	-170.0	-283.2	-144.9
Antraceno C ₁₄ H ₁₀	-866.9	-326.3	-288.3	-163.2
Naftaleno C ₁₀ H ₈	-410.7	-257.0	-229.8	-137.5

En la tabla N° 17, una vez más se muestra que los valores de ΔGr de las cuatro reacciones propuestas promueven termodinámicamente la formación del furano PxCDF.

En relación a las moléculas de coque seleccionadas, se puede observar el antraceno es el que promueve termodinámicamente reacciones más espontáneas en el caso de las reacciones (21*), (22*) y (23*) en comparación con las otras dos moléculas, mientras que el pireno promueve más la reacción (20*). Por otra parte, las

reacciones con el naftaleno, son las menos favorecidas termodinámicamente, es decir, que las reacciones con esta molécula son menos espontáneas, en comparación con las demás.

Para este furano PxCDF, se puede observar que también hay problemas de efectos residuales de los coeficientes, en vista de que no se obtuvo el comportamiento esperado en los resultados obtenidos para las diferentes moléculas de coque utilizadas.

III.4. DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN LA SECCIÓN DE REGENERACIÓN DEL CATALIZADOR DEL PROCESO DE REFORMACIÓN CATALÍTICA DE NAFTAS.

Una vez calculados los ΔGr de cada una de las reacciones propuestas para la formación de dioxinas y furanos, se demostró que éstas son espontáneas, y por ende favorables desde el punto de vista termodinámico. Debido a esto, se procedió a calcular la distribución de productos en el equilibrio, para las dioxinas y furanos seleccionados, haciendo uso del programa QB_Therm V1.0, específicamente con el Reactor de Gibbs el cual trabaja con el Método de Multiplicadores Indeterminados de Lagrange.

El método del Reactor de Gibbs toma en cuenta para realizar sus cálculos, todas las sustancias presentes en el proceso en estudio, es decir, todos los posibles reactantes y productos que se tengan. Debido a esto, la reacción que se va a estudiar para hallar la distribución de productos suponiendo que el proceso está bajo un control termodinámico, es la reacción propuesta (21*), la cual incluye todas las sustancias presentes en la sección de regeneración del catalizador.

En este sentido, se simuló la reacción (21*) para los 4 isómeros acotados para este estudio (TCDD, PxCDD, TCDF y PxCDF) y para aquella molécula de coque, que dio como resultado el ΔGr mayor para la reacción escogida para esta simulación, es decir, las menos espontáneas, representando así el escenario más desfavorable para que ocurra la formación, ya que si para este caso se formaban los contaminantes en estudio, para los casos en los que las moléculas de coque promueven reacciones más espontáneas, las dioxinas y los furanos también se formarían.

De este modo, la molécula de coque seleccionada para ser usada en esta simulación, fue el naftaleno para el caso de las dioxinas TCDD y PxCDD, el antraceno para el furano TCDF y el pireno para el furano PxCDF.

Los casos a simular se basaron en un diseño factorial 2^2 , en el cual se dejó fijo el valor de moles de coque y el oxígeno (el cual depende del coque presente), y se variaba el valor de moles de percloroetileno (C_2Cl_4) mínimo y máximo permitido en el proceso, que reaccionaban, cuyos cálculos fueron hechos a partir de los datos de porcentajes en peso teóricos de diseño, los cuales están reportados en el paso III.2 de este capítulo. Los cálculos realizados para obtener el número de moles de percloroetileno, oxígeno y coque, se encuentran reportados en el Apéndice N° 2. Esto dio como resultado 4 casos a simular, por cada dioxina y furano seleccionado:

1. Mínimo valor de coque y oxígeno, con mínimo valor de C_2Cl_4 (Mín-mín).
2. Mínimo valor de coque y oxígeno, con máximo valor de C_2Cl_4 (Mín-máx).
3. Máximo valor de coque y oxígeno, con máximo valor de C_2Cl_4 (Máx-máx).
4. Máximo valor de coque y oxígeno, con mínimo valor de C_2Cl_4 (Máx-mín).

Adicionalmente, se simuló el caso estequiométrico, es decir, se pusieron como moles reactantes los dados por el balance de las reacciones químicas propuestas, específicamente de la reacción número (21*).

Como para la TCDD y la PxCDD la molécula de coque seleccionada fue el naftaleno, entonces los moles reactantes de cada sustancia con su respectivo caso de simulación quedaron como se muestra en la tabla N° 18:

Tabla N° 18. Moles reactantes para la formación de la TCDD y la PxCDD con sus respectivos casos de simulación.

Casos	Kmoles		
	Coque	Oxígeno	C ₂ Cl ₄
Mín-mín	0.56	5.04	0.023
Mín-máx	0.56	5.04	0.045
Máx-máx	0.99	9.32	0.045
Máx-mín	0.99	9.32	0.023

Por otro lado, como ya se explicó anteriormente, para el TCDF la molécula de coque seleccionada fue el antraceno, por lo tanto los moles reactantes de cada sustancia con su respectivo caso de simulación quedaron como se muestra en la tabla N° 19:

Tabla N° 19. Moles reactantes para la formación del TCDF con sus respectivos casos de simulación.

Casos	Kmoles		
	Coque	Oxígeno	C ₂ Cl ₄
Mín-mín	0.4	5.04	0.023
Mín-máx	0.4	5.04	0.045
Máx-máx	0.7	9.32	0.045
Máx-mín	0.7	9.32	0.023

Para el PxCDF la molécula de coque seleccionada fue el pireno, como fue explicado con anterioridad, por lo tanto los moles reactantes de cada sustancia con su respectivo caso de simulación quedarían como se muestra en la tabla N° 20:

Tabla N° 20. Moles reactantes para la formación del PxCDF con sus respectivos casos de simulación.

Casos	Kmoles		
	Coque	Oxígeno	C ₂ Cl ₄
Mín-mín	0.35	5.04	0.023
Mín-máx	0.35	5.04	0.045
Máx-máx	0.62	9.32	0.045
Máx-mín	0.62	9.32	0.023

Una vez establecidos los moles reaccionantes de cada sustancia presente en el proceso, se procedió a utilizar el programa QB_Therm V1.0 con la finalidad de hallar la distribución de productos suponiendo que el proceso está en un control termodinámico (equilibrio).

Es importante destacar que el caso Máx-mín no se pudo simular, porque se obtenía error al hallar las semillas requeridas para que el programa resolviera las ecuaciones planteadas con el método de Reactor de Gibbs, lo cual quiere decir que este caso no ocurre en el proceso, teniendo su explicación en el hecho de que para una cantidad de coque elevada de coque depositada sobre el catalizador, no se puede reestablecer la función ácida del soporte del mismo con una cantidad mínima de percloroetileno.

Los resultados obtenidos para las diferentes simulaciones se reportan a continuación por molécula de coque utilizada. En la tabla N° 21 se reportan los resultados obtenidos para la TCDD y la PxCDD para los cuales se utilizó la molécula de naftaleno como representativa del coque:

Tabla N° 21. Fracciones molares de los productos de TCDD y PxCDD.

	Casos	Fracciones molares						
		C ₁₀ H ₈	C ₂ Cl ₄	O ₂	Dioxina/ Furano	HCl	CO ₂	H ₂ O
TCDD	Mín-mín	2.34x10 ⁻²	3.18x10 ⁻³⁰	1.87x10 ⁻²⁶	2.30x10 ⁻⁴⁵	1.51x10 ⁻²	0.69	0.27
	Mín-máx	2.33x10 ⁻²	2.55x10 ⁻³²	6.05x10 ⁻²⁷	6.83x10 ⁻⁴⁶	2.93x10 ⁻²	0.69	0.26
	Máx-máx	0.19x10 ⁻¹	0.26 x10 ⁻²³	0.13x10 ⁻¹⁸	0.32x10 ⁻⁴¹	0.16x10 ⁻¹	0.70	0.27
	Estequio.	0.96x10 ⁻¹	0.55x10 ⁻¹	0.72x10 ⁻³⁴	0.51x10 ⁻¹	0.38	0.41	0.29x10 ⁻¹²
PxCDD	Mín-mín	9.52x10 ⁻²	2.42x10 ⁻⁷	0.83	6.39x10 ⁻⁴⁵	1.6x10 ⁻²	0.05	7.38x10 ⁻³
	Mín-máx	4.16x10 ⁻²	2.13x10 ⁻¹⁶	9.53x10 ⁻¹⁴	2.26x10 ⁻⁴⁶	2.91x10 ⁻²	0.70	0.23
	Máx-máx	3.79x10 ⁻²	3.75 x10 ⁻¹⁵	2.16x10 ⁻¹¹	5.83x10 ⁻⁴⁴	0.16x10 ⁻¹	0.71	0.24
	Estequio.	0.13	0.17	0.32x10 ⁻³³	0.36x10 ⁻⁴	0.24	0.46	0.35x10 ⁻¹³

En la tabla N° 22 se reportan los resultados obtenidos para el furano TCDF, para el cual se utilizó la molécula de antraceno como representativa del coque:

Tabla N° 22. Fracciones molares de los productos de TCDF.

	Casos	Fracciones molares						
		C ₁₄ H ₁₀	C ₂ Cl ₄	O ₂	Dioxina/ Furano	HCl	CO ₂	H ₂ O
TCDF	Mín-mín	0.16x10 ⁻¹	0.33x10 ⁻³⁴	0.13x10 ⁻²⁹	0.43x10 ⁻⁴²	0.15x10 ⁻¹	0.72	0.25
	Mín-máx	0.16x10 ⁻¹	0.51x10 ⁻³³	0.13x10 ⁻²⁹	0.69x10 ⁻⁴¹	0.30x10 ⁻¹	0.71	0.23
	Máx-máx	0.13x10 ⁻¹	0.52x10 ⁻³²	0.14x10 ⁻²⁶	0.19x10 ⁻⁴¹	0.16x10 ⁻¹	0.72	0.25
	Estequio.	0.50x10 ⁻¹	0.15x10 ⁻⁴	0.26x10 ⁻³³	0.20	0.56	0.17	0.85x10 ⁻¹¹

En la tabla N° 23 se reportan los resultados obtenidos para el furano PxCDF, para el cual se utilizó la molécula de pireno:

Tabla N° 23. Fracciones molares de los productos de PxCDF.

Casos	Fracciones molares							
	C ₁₆ H ₁₀	C ₂ Cl ₄	O ₂	Dioxina/ Furano	HCl	CO ₂	H ₂ O	
PxCDF	Mín-mín	2.07x10 ⁻²	1.05x10 ⁻¹⁹	0.13	4.83x10 ⁻⁴⁶	1.59x10 ⁻²	0.64	0.19
	Mín-máx	1.35x10 ⁻²	4.10x10 ⁻³⁰	8.98x10 ⁻²⁵	7.09x10 ⁻⁴⁵	3.04x10 ⁻²	0.74	0.21
	Máx-máx	1.10x10 ⁻²	2.67x10 ⁻²⁶	2.82x10 ⁻²³	2.80x10 ⁻⁴³	1.66x10 ⁻²	0.75	0.22
	Estequiio.	0.35x10 ⁻¹	0.38x10 ⁻³	0.48x10 ⁻³³	2.20x10 ⁻¹	0.57	0.17	0.13x10 ⁻¹¹

Como se puede observar en las tablas N° 21, 22 y N° 23, en ninguna de los casos simulados se encontraron concentraciones significativas de los contaminantes en estudio. Por el contrario, los valores obtenidos se encuentran en el rango de 10⁻⁴¹ y 10⁻⁴⁶, lo que equivale a decir que ni las dioxinas TCDD y PxCDF ni los furanos TCDF y PxCDF, se están formando en el proceso de Regeneración del Catalizador, a las condiciones de diseño evaluadas.

Sin embargo, al observar los resultados obtenidos para el caso estequiométrico, se puede notar que las concentraciones de dioxinas y furanos generadas varían en el rango de 10⁻¹ y 10⁻⁴, siendo la fracción más elevada la correspondiente al furano TCDF, con un valor de 0.2, las cuales pueden ser consideradas cantidades significativas, puesto que dichos contaminantes son muy tóxicos así sea en trazas.

Adicionalmente, al comparar las cantidades estequiométricas de percloroetileno alimentado (reacciones 20*, 21*, 22* y 23*), con los moles alimentados en el proceso de acuerdo a la condiciones de diseño, se puede notar que la cantidad de percloroetileno estequiométrica necesaria para formar los contaminantes es elevada, lo cual no ocurre en el proceso, donde el percloroetileno se alimenta en cantidades muy bajas y constituye el reactivo limitante de las reacciones propuestas. Esto permite concluir que la cantidad de C₂Cl₄ alimentada es un factor determinante en la formación de los contaminantes en estudio.

Es importante destacar, que estas simulaciones fueron realizadas para el escenario más desfavorable, como se dijo anteriormente, ya que, si para este caso se formaban las dioxinas y los furanos en estudio, para los demás casos se formarían también. Sin embargo, en vista de que para ninguno de los casos simulados se formaron PCDD y PCDF, se procedió a simular el caso más favorable para la formación de los contaminantes, para verificar o descartar su generación en el proceso.

Para ello, se seleccionaron las moléculas de coque que promovían reacciones más espontáneas. Dichas moléculas fueron, el antraceno para la dioxina TCDD y el furano PxCDF, el naftaleno para el furano TCDF y el pireno para la PxCDD. También es importante destacar que la simulación solo se realizó para el caso máx-máx, por ser el más favorable desde el punto de vista de condiciones de operación, ya que, hay más cantidad de coque, percloroetileno y oxígeno, que son indispensables para la formación de los contaminantes en estudio.

Los resultados obtenidos para las simulaciones con condiciones más favorables para la formación de dioxinas y furanos se reportan a continuación, en primer lugar se reporta los resultados obtenidos para la TCDD y el PxCDF en la tabla N° 24.

Tabla N° 24. Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación (máx-máx) y con el antraceno.

	Casos	Fracciones molares						
		C ₁₄ H ₁₀	C ₂ Cl ₄	O ₂	Dioxina/ Furano	HCl	CO ₂	H ₂ O
TCDD	Máx-máx	0.13x10 ⁻¹	0.11 x10 ⁻²⁰	0.33x10 ⁻¹⁴	0.11x10 ⁻³⁵	0.16x10 ⁻¹	0.72	0.25
PxCDF	Máx-máx	1.25x10 ⁻²	4.27 x10 ⁻³²	2.52x10 ⁻²⁶	1.27x10 ⁻⁴⁵	1.64x10 ⁻²	0.72	0.25

A continuación, en la tabla N° 25 se reportan los resultados obtenidos para el TCDF:

Tabla N° 25. Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación (máx-máx) y con el naftaleno.

	Casos	Fracciones molares						
		C ₁₄ H ₁₀	C ₂ Cl ₄	O ₂	Dioxina/ Furano	HCl	CO ₂	H ₂ O
TCDF	Máx-máx	0.19x10 ⁻¹	0.10 x10 ⁻²⁸	0.10x10 ⁻²²	0.33x10 ⁻³⁴	0.16x10 ⁻¹	0.70	0.27

En la tabla N° 26 se reportan los resultados obtenidos para la dioxina PxCDD:

Tabla N° 26. Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación (máx-máx) y con el pireno.

	Casos	Fracciones molares						
		C ₁₄ H ₁₀	C ₂ Cl ₄	O ₂	Dioxina/ Furano	HCl	CO ₂	H ₂ O
PxCDD	Máx-máx	1.10x10 ⁻²	1.45 x10 ⁻¹⁹	1.73x10 ⁻¹³	7.64x10 ⁻⁴⁴	1.66x10 ⁻²	0.75	0.22

En los resultados reportados en las tablas N° 24, 25 y 26 se puede observar que las concentraciones de las dioxinas y furanos formados, para el caso más favorable de formación y con las moléculas de coque que dan como resultado cambios de energía libre de reacción más negativas, son despreciables, ya que están en el orden de números elevados en el rango de 10⁻³⁴ y 10⁻⁴⁵, lo cual equivale a decir que los isómeros estudiados no se formaron.

Estos resultados eran de esperarse, ya que, al comparar los ΔGf de cada molécula de coque, reportados en la tabla N° 13, se puede notar que estos son muy parecidos, por lo que, los aportes de los mismos a las reacciones deben ser similares, no obteniéndose diferencias significativas en los cambios de energías libres de reacción.

Es muy importante destacar que el caso simulado corresponde a los valores máximos de reactantes según las condiciones de diseño, que deben estar presentes en la sección de Regeneración, específicamente en la Zona de Quema, del proceso de Reformación Catalítica de Naftas para que el proceso lleve a cabo adecuadamente. Por lo tanto, aunque haya algún cambio en las condiciones de operación y los moles de reactantes aumenten, esas cantidades tendrían que ser muy elevadas para que las sustancias tóxicas (dioxinas y furanos) se pudieran formar.

No obstante, para comprobar que así las condiciones de diseño, específicamente la cantidad de C_2Cl_4 máxima aumente en las condiciones de operación de la Planta, las dioxinas y los furanos no se formarán con las reacciones químicas propuestas, se simuló un caso hipotético, en el cual el número de moles máximo de percloroetileno alimentado se multiplicó por 5. Se escogió aumentar drásticamente los moles de C_2Cl_4 alimentado, debido a que como se dijo anteriormente, el mismo es un factor determinante en la formación de los contaminantes en estudio. Este caso se simuló para la dioxina más tóxica que es la TCDD.

Los resultados obtenidos para el caso simulado se muestran a continuación en la tabla N° 27.

Tabla N° 27. Fracciones molares de los productos para el caso más favorable de formación, y con el aumento de número de moles de C_2Cl_4 .

Casos de aumento 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

En los resultados reportados en la tabla N° 27, se muestra que la concentración de la dioxina TCDD una vez más es muy baja, ya que, en el orden de 10^{-20} , lo que equivale a decir que no se formó. Sin embargo, esta simulación permitió, confirmar el

hecho de que el percloroetileno constituye el factor limitante para la formación de los contaminantes en estudio, ya que, a pesar de que no se formó la TCDD, se puede apreciar que la concentración aumentó considerablemente, comparándola con los resultados de la tabla N° 24, donde la concentración se encontraba en el orden de 10^{-40} .

De este modo se puede llegar a dos conclusiones fundamentales: primero que la formación de los isómeros TCDD, PxCDD, TCDF, y PxCDF, desde el punto de vista termodinámico y para las condiciones de diseño de la planta, de la sección de Regeneración del Catalizador de la Reformación Catalítica de Naftas del CRP queda descartada; y en segundo lugar, que la cantidad de compuesto clorado alimentado al proceso constituye el factor limitante para que dicha formación ocurra, puesto que se comprobó que las reacciones propuestas son espontáneas.

CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes derivadas de la realización del presente Trabajo Especial de Grado:

- ◆ El estudio sistematizado de las variables y condiciones de operación de procesos industriales, tales como la Incineración de Desechos Municipales y la Reformación Catalítica de Naftas permitió identificar que los principales factores y variables que influyen en la formación de las dioxinas y los furanos son, la presencia de un compuesto orgánico, cloro, oxígeno y temperaturas comprendidas entre 200 y 600 °C, así como la presencia de metales.
- ◆ De las principales fuentes reportadas a nivel mundial como generadoras de dioxinas y furanos, la Incineración de Desechos Sólidos Municipales fue identificada como una de las fuentes con mayor porcentaje de liberación de estos contaminantes, e información disponible para la comparación e investigación con otros procesos industriales.
- ◆ A partir del análisis en profundidad del proceso de Reformación Catalítica de Naftas y de su comparación con el proceso de Incineración de Desechos Sólidos Municipales, se determinó que la zona que presenta mayor potencial de formación de PCDD y PCDF en la Reformación de Naftas, es la correspondiente a la sección de Regeneración del Catalizador, específicamente, en las zonas de quema y de cloración.
- ◆ A partir de las reacciones establecidas por diseño para la sección de Regeneración del Catalizador, se obtuvieron cuatro posibles reacciones químicas que conducen a la formación de PCDD y PCDF, dentro del proceso de Reformación Catalítica de Naftas.

- ◆ Aún cuando se demostró que las reacciones químicas propuestas para la formación de PCDD y PCDF son espontáneas y por lo tanto favorables desde el punto de vista termodinámico para la formación de dichos contaminantes, se determinó a partir de los resultados obtenidos en la distribución de productos en el equilibrio, por medio del programa QB_Therm V1.0, que bajo condiciones de diseño de la Sección de Regeneración del Catalizador del proceso de Reformación Catalítica de Naftas, del Centro de Refinación de Paraguaná (CRP), no se forman las dioxinas TCDD y PxCDD ni los furanos TCDF y PxCDF, objeto de nuestro estudio.
- ◆ Se demostró, a partir de las simulaciones realizadas, que la concentración del reactante percloroetileno en la alimentación al proceso, constituye un factor limitante de la formación de las PCDD y los PCDF, en el proceso citado.
- ◆ La investigación realizada permitió ofrecer adicionalmente, valores de propiedades termodinámicas (C_p , ΔH_f y S) de las dioxinas TCDD y PxCDD y de los furanos TCDF y PxCDF, calculadas a través de programas de química computacional, (MINDO, AM1 Y PM3), cuya información no existía o era limitada en la bibliografía especializada que fue consultada.
- ◆ El programa de simulación de química computacional Parametrized Model 3 (PM3), permitió obtener una buena aproximación de los valores de las propiedades termodinámicas de las PCDD y los PCDF, puesto que no se dispone de información confiable de las mismas, en los estudios realizados hasta los momentos. Los resultados obtenidos por los programas MINDO y AM1 presentaron un comportamiento desviado respecto a las moléculas patrones utilizadas, por lo cual se concluye que no se encuentran parametrizados adecuadamente para este tipo de moléculas.

- ◆ La presente investigación permitió proponer una metodología de trabajo predictiva y útil para establecer desde el punto de vista termodinámico, la factibilidad de formación de PCDD y PCDF, en procesos industriales cuyas características, condiciones y variables de operación sean similares al presentado en este Trabajo Especial de Grado.

RECOMENDACIONES

A continuación se presentan algunas recomendaciones de interés para futuras investigaciones.

- ◆ Realizar pruebas de caracterización del coque depositado sobre el catalizador de la Refinería de CRP, tales como Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y determinación de peso molecular, con el fin de obtener un modelo mas representativo de la molécula del coque reactante en las reacciones propuestas, y disponer de información mas precisa para el estudio termodinámico con la misma.
- ◆ Estudiar los demás isómeros de dioxinas y furanos que aquí no se analizaron, para tener la seguridad de que no se estén formando.
- ◆ Realizar las simulaciones utilizando los datos reales de operación de la planta de Reformación Catalítica de Naftas, de CRP, específicamente de la sección de Regeneración del Catalizador, puesto que los resultados están directamente asociados a la concentración inicial de los reactantes, las cuales son condiciones de operación del proceso.
- ◆ De ser factible la formación de dioxinas y furanos a las condiciones de operación de la planta, es conveniente realizar la investigación considerando la síntesis de novo como un mecanismo de formación, para lo cual se requiere la evaluación cinética del proceso a fin de proponer un mecanismo de reacción que conduzca a la formación de PCDD y PCDF por esta vía.

BIBLIOGRAFÍA

Antos, G., Aitani, A. M. y Parera, J. M. (1995). Catalytic Naphtha Reforming. Nueva York: Marcel Dekker.

Baird, C. (2001). Química Ambiental. España: REVERTÉ, S.A.

Beard, A. (1993). Formation of Polychlorinated Dibenzofurans by Chlorination and the Novo Reactions with FeCl₃ in Petroleum Refining Processes. Sci. Technol. (27): 1505-1512.

Casanovas, J. (1996). Dioxinas y furanos. Problemática ambiental y metodología analítica. Madrid, España: Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente.

Comisión de Medio ambiente. Desarrollo de un Plan Nacional para la gestión de los Contaminantes Orgánicos Persistentes en Chile. Chile.

De Raas, E. L. y otros (1986). La Industria Venezolana de los Hidrocarburos. Cap. V. Coordinación de Manufactura de PDVSA.

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.

Energy Institute (2004). *UK Oil Refining and the Atmospheric Emission of dioxins.* Londres.

Environment Australia (1999). *Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes.* Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra.

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.

Fundación Polar. Capítulo X. *Petróleo: Química e Industria*, fascículo 32, Últimas Noticias, Caracas.

Gary, J. H. y Handwerk, G. E. (2001). *Petroleum Refining.* Cuarta Edición. Nueva York: Marcel Dekker.

Gordon, M. (2002). Dioxin characterisation, formation and minimization during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal* (86): 343-368.

Juárez, J. y otros (2001). Modeling and Simulation of Four Catalytic Reactors in Series for Naphtha Reforming. *Energy and fuels* (15): 887-893.

Machín, I. (2006). QB_Chem V1.0[®]. [Programa de simulación].Venezuela.

Machín, I. (2006). QB_Therm V1.0. [Programa de simulación].Venezuela.

Mazzieri, V. y otros. Catalizadores de reformados de naftas de Pt-Re/Al₂O₃ sin necesidad de sulfuración. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Electroquímica, 1-12, Argentina.

MINAMB. Ministerio del Ambiente (2006). Proyecto Nacional de Implementación del Convenio de Estocolmo.

MU. Manual de UOP. (Disponible en Intevep, Caracas-Venezuela).

Olie, K., Addink, R. y Schoonenboom, M. 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.

Productos Químicos PNUMA (2003). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente – Instrumental Normalizado para la identificación y cuantificación de liberaciones de dioxinas y furanos. Ginebra.

Productos Químicos PNUMA (1999). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente – Inventarios de Dioxinas y furanos, emisiones nacionales y regionales de PCDD/PCDF. Ginebra.

Tan, P., Hurtado, I. y Neuschütz, D. (2001). Thermodynamic Modeling of PCDD/Fs Formation in Thermal Processes. Environ. Sci. Technol (35): 1867-1874.

Páginas web:

Arccride 1. Disponible en:

<http://www.arccride.edu.ar/servicios/comunica/dioxi1.htm>.

[Consultada: Noviembre, 2005].

Arccride 2. Disponible en:

<http://www.arccride.edu.ar/servicios/comunica/dioxi2.htm>.

[Consultada: Noviembre, 2005].

Ccss. Disponible en: <http://www.ccss.sa.cr/germed/gestamb/lectura3.htm>.

[Consultada: Noviembre, 2005].

Ceaccu. Disponible en: <http://www.ceaccu.org/ponencias2.htm>. [Consultada: Julio, 2006].

Cochilco. Disponible en:

<http://www.cochilco.cl/desarrollo/estudios/DIOXINAS1.pdf>. [Consultada: Enero, 2006].

Ecoportal. Disponible en: <http://www.ecoportal.net/content/view/full/29648>.

[Consultada: Marzo, 2006].

Ejnet. Disponible en: <http://www.ejnet.org/dioxin/catalysts.html>. [Consultada: Junio, 2006].

Energía. Disponible en:

http://www.energia.gob.mx/work/resources/LocalContent/1808/19/A1_Basura.pdf

[Consultada: Junio, 2006].

Greenpeace. Disponible en:

<http://www.greenpeace.org/chile/campaigns/t-xicos/convenio-de-estocolmo>.

[Consultada: Julio, 2006].

Ine. Disponible en:

<http://www.ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/447/cap3.html>.

[Consultada: Noviembre, 2005].

Laneta. Disponible en: http://www.laneta.apc.org/emis/carpeta/dioxinas_y_furanos.htm.

[Consultada: Diciembre, 2005].

Mfe. Disponible en: <http://www.mfe.govt.nz/publications/hazardous/dioxin-furan-emissions-vol-1/html/page5.html>. [Consultada: Febrero, 2006].

Minas. Disponible en:

<http://www.minas.unalmed.edu.co/facultad/publicaciones/dyna/134/dioxinasd.pdf>.

[Consultada: Marzo, 2006].

Pops. Disponible en:

http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/1st_session/EGB1_INF10_overview.pdf. [Consultada: Enero 2006].

Protección civil. Disponible en:

<http://www.proteccioncivil-andalucia.org/Documentos/Seveso.htm>

[Consultada: Febrero, 2006].

Semarnat. Disponible en:

<http://www.semarnat.gob.mx/dgmic/clorobencenos/llantas.doc>.

[Consultada: Noviembre, 2005].

Tdx. Disponible en: http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0606103-090636//1Introduccion.pdf. [Consultada: Agosto, 2006].

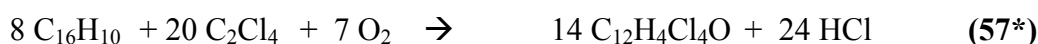
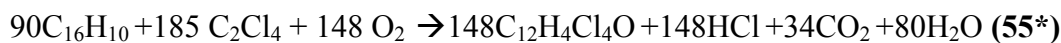
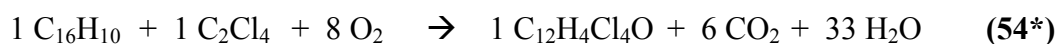
Tq.educ. Disponible en: <http://www.tq.educ.ar/tq03028/html/re.htm>. [Consultada: Abril, 2006].

APÉNDICES

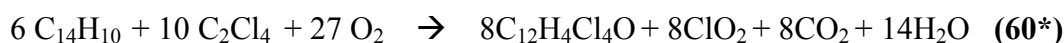
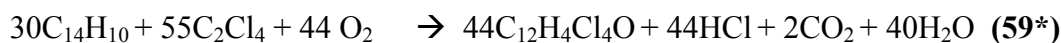
Apéndice [1]. Balanceo de reacciones químicas para el furano TCDF y la dioxina PxCDD.

1.1. Furano TCDF

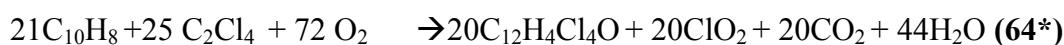
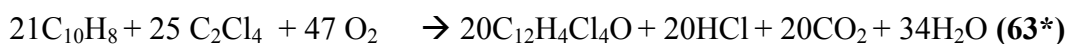
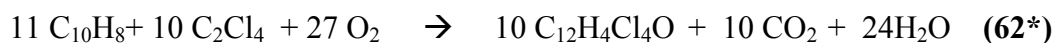
- Pyreno



- Antraceno

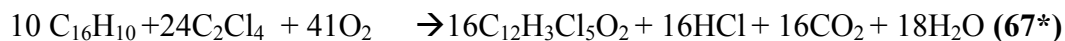


- Naftaleno

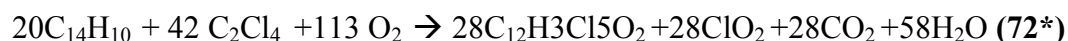
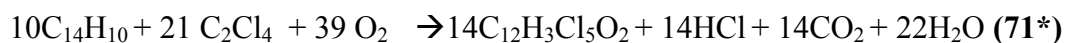
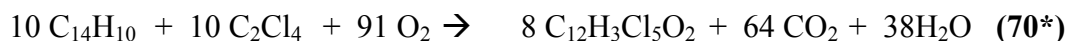


1.2. Dioxina PxCDD

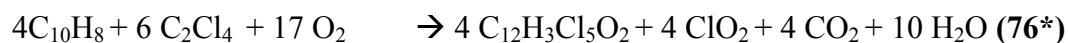
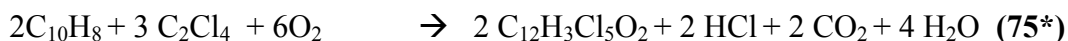
- Pyreno



- Antraceno



- Naftaleno



Apéndice [2]. Cálculos de flujos molares de los reactantes en la Sección de Regeneración del Catalizador

2.1. Cálculo de flujo molar de coque.

$$\text{Flujo de coque} = \frac{\text{Flujo catalizador} * \text{carbón sobre catalizador} * PM_{\text{coque}}}{N^{\circ} \text{ átomos carbón} * PA_{\text{carbón}}} \quad (78)$$

Para la molécula de antraceno ($C_{14}H_{10}$) representativa del coque, con un valor mínimo de deposición sobre el catalizador se tiene que:

$$\text{Flujo de antraceno} = \frac{1600 \text{ Kg/h} * 0.042 * 178 \text{ Kg/Kmol}}{14 * 12 \text{ Kg/Kmol}} = 71.2 \text{ Kg/h}$$

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, de esta manera:

$$\text{Flujo molar de coque} = \frac{\text{Flujo de coque}}{PM_{\text{coque}}} \quad (79)$$

Para el antraceno esto quedaría de la siguiente manera:

$$\text{Flujo molar de antraceno} = \frac{71.2 \text{ Kg/h}}{178 \text{ Kg/Kmol}} = 0.4 \text{ Kmol/h}$$

2.2. Cálculo de flujo molar de Percloroetileno.

$$\text{Flujo de } C_2Cl_4 = \frac{\text{Flujo catalizador} * \text{cantidad de cloro requerida} * PM(C_2Cl_4)}{N^\circ \text{ átomos cloro} * PA_{\text{cloro}}} \quad (80)$$

Para una cantidad mínima de cloro requerida para la regeneración del catalizador, se tiene que:

$$\text{Flujo de } C_2Cl_4 = \frac{1600Kg/h * 0.002 * 165.6Kg/Kmol}{4 * 35.4Kg/Kmol} = 3.74Kg/h$$

Para determinar el flujo molar se procede a utilizar la ecuación N° 79:

$$\text{Flujo molar de } C_2Cl_4 = \frac{3.74Kg/h}{165.6Kg/Kmol} = 0.023Kmol/h$$

Para determinar la cantidad de percloroetileno máxima, se sigue el mismo procedimiento anterior, tomando como dato la cantidad máxima de cloro requerida.

2.3. Cálculo de flujo molar de Oxígeno.

$$A_T = \frac{CCR}{0.0288 * (\frac{100}{X} - 1) * (0.21 - Y)} \quad (81)$$

A_T = Aire total de combustión (pie³/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:

$$A_r = \frac{3520lb/h}{0.0288 * \left(\frac{100}{4.2} - 1\right) * (0.21 - 0.005)} = 26138.47 pie^3/h$$

Para obtener el aire total de combustión en Kg/h se aplica la siguiente ecuación:

$$A_{r1} = \frac{A_r * Densidad\ aire(480^\circ C)}{1000} \tag{82}$$

$$A_{r1} = \frac{26138.47 pie^3/h * 26.6g/pie^3}{1000} = 695.41Kg/h$$

Para obtener el número de Kmol de aire se tiene que:

$$A_{r2} = \frac{A_{r1}}{PMaire} \tag{83}$$

$$A_{r2} = \frac{695.41Kg/h}{29Kg/Kmol} = 23.98Kmol/h$$

Finalmente, para obtener el número de Kmol de oxígeno, que es lo que interesa por ser éste reactante en el proceso, se multiplica 0.21, que es el porcentaje de oxígeno contenido en el aire, por los Kmol de aire, obteniéndose como resultado.

$$O_2 = 23.98Kmol/h * 0.21 = 5.04Kmol$$

Este mismo procedimiento se sigue para obtener la cantidad máxima de oxígeno.

**Apéndice [3]. Reportes de las simulaciones realizadas en el programa
QB_Therm V1.0, para la distribución de productos.**

En este apéndice se reportan algunos de los resultados arrojados por el programa QB_Therm V1.0 para ciertos casos simulados de las dioxinas y furanos en estudio.

**3.1. Reporte de los productos obtenidos para la dioxina TCDD para el caso
máx-máx.**

DELTA

9.9999998E-03

ITMAX

40

T(°C)= 480.0000

P(ATM.)= 2.000000

C= 7

M= 4

C10

79.40000

C2

14.90000

O2

0.0000000E+00

TCDD

41.10000

H2O
 -49.25000
 CO2
 -94.80000
 HCl
 -23.30000

10	2	0	12	0	1
0					
8	0	0	4	2	0
1					
0	4	0	4	0	0
1					
0	0	2	2	1	2
0					

9.8999999E-02 4.4999998E-03 0.9320000 0.0000000E+00 0.0000000E+00
 0.0000000E+00 0.0000000E+00

LEER FRACCIONES MOLARES TENTATIVAS

NXSCAN= 1

*

NT= 1.049999

C10 X(1)= 8.4094793E-02

C2 X(2)= 1.0947319E-03

O2 X(3)= 0.7697378

TCDDX(4)= 6.9098489E-04

H2O X(5)= 3.4381676E-02

CO2 X(6)= 9.9999987E-02

HCl X(7)= 9.9999998E-03

SE OBTUVO CONVERGENCIA, EL NUMERO FINAL DE MOLES ES

C10 0.21708285E-01
C2 0.29120621E-23
O2 0.14533614E-18
TCDD 0.36335669E-41
H2O 0.30016646E+00
CO2 0.78191686E+00
HCl 0.17999995E-01
NT= 0.11217904E+01

LAS FRACCIONES MOLARES FINALES SON

C10 0.19351464E-01
C2 0.25959058E-23
O2 0.12955731E-18
TCDD 0.32384008E-41
H2O 0.26757804E+00
CO2 0.69702578E+00
HCl 0.16045773E-01

**3.2. Reporte de los productos obtenidos para el furano TCDF para el caso máx-
máx.**

DELTA

9.9999998E-03

ITMAX

40

T(°C)= 480.0000

P(ATM.)= 2.000000

C= 7

M= 4

C14

107.3000

C2

14.90000

O2

0.0000000E+00

TCDF

63.05000

H2O

-49.25000

CO2

-94.80000

HCl

-23.30000

14	2	0	12	0	1
0					
10	0	0	4	2	0
1					
0	4	0	4	0	0
1					
0	0	2	1	1	2
0					

7.0000000E-02 4.4999998E-03 0.9320000 0.0000000E+00 0.0000000E+00
0.0000000E+00 0.0000000E+00

LEER FRACCIONES MOLARES TENTATIVAS

NXSCAN= 2

*

NT= 1.079999

C14 X(1)= 2.1156535E-02

C2 X(2)= 4.5004883E-05

O2 X(3)= 0.1571288

TCDFX(4)= 1.6216643E-03

H2O X(5)= 0.2100483

CO2 X(6)= 0.5999997

HCl X(7)= 9.9999998E-03

SE OBTUVO CONVERGENCIA, EL NUMERO FINAL DE MOLES ES

C14 0.13787826E-01

C2 0.57539192E-32

O2 0.15103834E-26

TCDF 0.21243685E-41

H2O 0.27206066E+00

CO2 0.79597038E+00

HCl 0.17999994E-01

NT= 0.10998245E+01

LAS FRACCIONES MOLARES FINALES SON

C14 0.12536386E-01

C2 0.52316702E-32

O2 0.13732948E-26
TCDF 0.19309893E-41
H2O 0.24736734E+00
CO2 0.72372490E+00
HCl 0.16366241E-01