

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTIMAR LA CINÉTICA DE HIDRODESCLORINACIÓN DE LOS CONGÉNERES
2,3,4,5 Y 2,4,4',6 DEL TETRACLOROBIFENILO EN CONDICIONES DE
HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO.**

Trabajo Especial de Grado Presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. JORGE
ANTONIO DOMINGUEZ VIZCAYA para
Optar al título de LICENCIADO EN
QUÍMICA.

Caracas; Octubre del 2009

Los abajo firmantes, asignados por la Universidad Central de Venezuela como integrantes del jurado examinador del trabajo especial de grado titulado “**ESTIMAR LA CINÉTICA DE HIDRODESCLORINACIÓN DE LOS CONGÉNERES 2,3,4,5 Y 2,4,4',6 DEL TETRACLOROBIFENILO EN CONDICIONES DE HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO**”, presentado por el Bachiller Jorge Antonio Domínguez Vizcaya, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra magna casa de estudio para optar por el título de Licenciado en Química.

Dr. Paulino Betancourt

(Tutor)

Dr. Edgardo Leal

(Jurado)

Prof. Miguel La Rosa

(Jurado)

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

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

“ESTIMAR LA CINÉTICA DE HIDRODESCLORINACIÓN DE LOS CONGENERES 2,3,4,5 Y 2,4,4',6 DEL TETRACLOROBIFENILO EN CONDICIONES DE HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO”.

Que presenta el Br. Jorge Antonio Domínguez Vizcaya, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo mi dirección, durante los años 2008 y 2009, y con esta fecha autorizo su presentación.

Caracas, 27 de Octubre del 2009

Dr. Paulino Betancourt

(Tutor)

ÍNDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN.7
1. Marco Teórico	
1.1 Bifenilos Policlorados.8
1.1.1 Definición.8
1.1.2 Origen.9
1.1.3 Propiedades físicas y químicas.	11
1.1.3.1 Solubilidad de algunos PCB en agua.	11
1.1.3.2 Movilidad.	12
1.1.3.3 Degradación.	12
1.1.3.3.1 Productos de degradación.	13
1.1.3.4 Volatilización/Evaporación.	14
1.1.3.5 Información IUPAC.	14
1.1.4 Usos de Los PCB.	15
1.1.4.1 Sistemas Cerrados.	15
1.1.4.2 Sistemas Abiertos.	16
1.1.5 Toxicidad.	17
1.1.5.1 Daños a la salud.	18

1.1.6	Tratamientos.	18
1.1.6.1	Procesos Térmicos.	18
1.1.6.1.1	Productos de Combustión.	19
1.1.6.2	Procesos no térmicos.	20
1.1.6.2.1	Hidrodesclorinación catalítica.	22
1.1.7	Accidentes.	23
1.2	Reacciones de catálisis.	27
1.2.1	Definición.	27
1.2.2	Catalizador.	28
1.2.3	Tipos de reacciones catalíticas.	32
1.2.3.1	Catálisis Homogénea.	32
1.2.3.2	Catálisis Heterogénea.	33
1.2.3.2.1	Cinética.	33

2 Antecedentes

2.1	Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCB). F. Murena, E. Schioppa. (2000)..	35
2.2	<i>A kinetic treatment of the gas phase hydrodechlorination of chlorobenzene over nickel/silica: beyond conventional kinetics. A Mark A. Keane; and Dmitry Yu. Murzin (2001).</i>	36

2.3 Catalytic dechlorination kinetics of p-dichlorobenzene over Pd/Fe catalysts. Xinhua Xu, Hongyi Zhou, Ping He y Dahui Wang (2004)..	37
2.4 Catalytic hydrodechlorination of decacholorobiphenyl. F Murena y F. Gioia. (2002).	38
2.5 C-X bond reactivity in the catalytic hydrodehalogenation of haloarenes over unsupported and silica supported Ni. K.V Murthy, Patricia M. Patterson y Mark A. (2004).	38
3 Objetivos	
3.1 General.	39
4 Metodología Experimental	
4.1 Modelado Cinético.	39
4.2 Pasos en el modelaje..	40
4.3 Modelaje del reactor.	41
4.4 Estimación de parámetros.	43
4.5 Programa de simulación del reactor..	43
5 Resultados y Discusiones	
5.1 (2,4,4',6-Tetraclorobifenilo).	46

5.2 (2,3,4,5-Tetraclorobifenilo).	66
CONCLUSIONES.	89
RECOOMENDACIONES.	90
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	91
LISTAS DE FIGURAS.	94
LISTA DE TABLAS..	95
ANEXOS.	96

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se emplean con diversos propósitos, principalmente industriales y tecnológicos, más de medio millón de compuestos químicos y anualmente, se agregan muchos más. Al mismo tiempo, durante su producción o sus usos industriales se generan, como subproductos no deseados, otros compuestos distintos. En general, los efectos de estas sustancias sobre el ambiente y los seres vivos no están completamente estudiados. Entre esa diversidad de sustancias ameritan destacarse los bifenilos policlorados (PCBs), que son "fabricados por el hombre" para usos industriales, y las dioxinas (PCDDs) y los furanos (PCDFs) que se generan involuntariamente, como subproductos, entre otros casos, cuando se calientan o incineran los PCBs. En la práctica, los PCBs han alcanzado gran notoriedad y provocado una profunda preocupación pública por sus diversas y muy serias consecuencias sobre el ambiente y la salud humana y animal. Al respecto, se los considera como potenciales carcinógenos humanos y posibles disruptores endocrinos con efectos adversos, entre otros, sobre la descendencia y las poblaciones.

El presente trabajo de investigación persigue, a través de estudios fisicoquímicos y herramientas computacionales, estudiar la cinética de una reacción que se considera uno de los medios más idóneos para el tratamiento de los bifenilos policlorados como lo es la hidrodeshlorinación catalítica y así lograr una contribución al ámbito científico que en ello trabaja para mejorar la calidad de vida en nuestro planeta.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. BIFENILOS POLICLORADOS:

1.1.1. Definición:

Los bifenilos policlorados, conocidos como PCB, son compuestos químicos de la familia hidrocarburos aromáticos halogenados conformados por 209 compuestos individuales o congéneres, de los cuales alrededor de 130 están presentes en productos comerciales, que comprenden la molécula de bifenilo enlazada por medio de enlaces covalentes a átomos de cloro. [1]

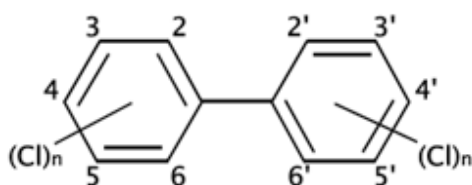


Figura 1. Estructura genérica de la molécula de bifenilos policlorados (PCB), donde n puede tomar valores desde 1 hasta 5 en cada anillo.

1.1.2. Origen:

Fueron sintetizados por primera vez en 1881 por Schmitt-Schulz en Alemania [2] y fabricados comercialmente por primera vez en 1929 por la Swan Corporation, que más tarde se convirtió en parte de la Monsanto Chemical Company de San Luís, Missouri. Monsanto autorizó después a otras compañías para fabricar PCB y el producto tomó vuelo. Al extenderse el uso de la electricidad durante la primera mitad de este siglo, los proveedores de equipos como General Electric y Westinghouse se convirtieron en grandes consumidores de PCB debido a sus propiedades dieléctricas.

En 1937 (sólo ocho años después de que Swan Chemical comenzó a fabricar PCB en cantidades comerciales) la Escuela de Salud Pública de Harvard fue sede de un encuentro de un día sobre el problema de los "efectos sistémicos" de ciertos hidrocarburos clorados incluyendo el "bifenilo clorado" (un primer nombre para los PCB). A la reunión asistieron representantes de Monsanto, General Electric, el Servicio de Salud Pública de los E.U.A. (U.S. Public Health Service) y la Halowax Corporation, entre otros.

Antes de la primera Guerra Mundial, la Halowax Corporation comenzó a fabricar naftalenos clorados como recubrimiento para cables eléctricos y las compañías como General Electric comenzaron a usarlo. El presidente de Halowax para aquel momento, Sandford Brown, dijo en la reunión que ellos no habían observado problemas en sus trabajadores hasta " pasados los 4 ó 5 años... Entonces llegamos a niveles más altos de organización molecular (mayor número de átomos de cloro en la mezcla), combinados con bifenilo clorado y otros productos, y de pronto se nos presenta este problema". Para mediados de la década de 1930, los trabajadores de Halowax y de

General Electric, e incluso algunos de sus clientes, tenían brotes de cloracné (pequeñas espinillas con pigmentación oscura del área expuesta, seguidas por puntos negros y pústulas. En 1936, tres trabajadores de la Halowax Company murieron y Halowax contrató entonces a investigadores de la Universidad de Harvard para que expusieran ratas a estos compuestos clorados, para ver si podían descubrir la causa subyacente. Los investigadores de Harvard hicieron mediciones de la cantidad de estos hidrocarburos clorados presente en el aire de diferentes fábricas y luego diseñaron experimentos para exponer a las ratas a niveles similares.

Reportaron que "el bifenilo clorado ciertamente es capaz de hacer daño en concentraciones muy bajas y probablemente es el más peligroso [de los hidrocarburos clorados estudiados]". Y dijeron: "Estos experimentos no dejan dudas acerca de la posibilidad de los efectos sistémicos de los naftalenos clorados y los bifenilos clorados " **[3]**.

En 1976, bajo el Acta de Control de Substancias Tóxicas en Estados Unidos de Norteamérica se prohibió la producción, manipulación, distribución y comercialización de los PCB. La misma prohibición se estableció en el Reino Unido en 1986 como parte de una iniciativa de la Unión Europea; sin embargo se reconoció que los PCB seguirían existiendo en equipos ya construidos, por lo que el Reino Unido y otros países del Mar del Norte determinaron en la Tercera Conferencia del Mar del Norte de 1990, encarar y destruir definitivamente los PCB a finales de 1999 y para los países que no pertenecen al Mar del Norte que participaron de la Convención de París, hasta el año 2010.

1.1.3. Propiedades Físicas y Químicas:

El servicio de resúmenes químicos de los Estados Unidos de Norteamérica asigna a los PCB el número CAS (Chemical Abstracts Service): 1336-36-3. Los PCB se encuentran principalmente en dos estados líquido y sólido, los líquidos van de color claro al amarillo ligero tienen consistencia resinosa por contener cantidades elevadas de cloro y en estado sólido los PCB son polvo blanco. Los monoclorobifenilos y diclorobifenilos puros son compuestos cristalinos incoloros; los PCB con más de 3 átomos de cloro son líquidos incoloros, de viscosidad entre moderada y alta. Todas las mezclas industriales son líquidas. No poseen olor ni sabor especial, los líquidos presentan viscosidad variable; tienen una alta estabilidad química por lo que son difíciles de destruir, poseen una baja presión de vapor, alta capacidad calorífica, baja conductividad eléctrica y alta constante dieléctrica, no son biodegradables, no son volátiles a temperatura ambiente y por otro lado la presencia de cloro les confiere excelente resistencia a la inflamabilidad.

1.1.3.1. Solubilidad de algunos PCB en Agua:

La solubilidad en agua es muy limitada, por lo que en derrames pueden quedar inmobilizados en los suelos o pisos y acumularse en los seres vivos expuestos debido a la reconocida persistencia que presentan. **[1]**

Tabla 1. Solubilidad en agua de algunos PCB. **[4]**

Sustitución	Solubilidad [mg/L]
3	4.1 - 7.8
2,2'	$7,9 \times 10^{-1}$ - 1.5
2,4,4'	$8,5 \times 10^{-2}$ - $2,7 \times 10^{-1}$
2,2',5,5'	$6,0 \times 10^{-3}$ - $4,6 \times 10^{-2}$
3,3',4,4'	$5,7 \times 10^{-4}$ - $1,8 \times 10^{-1}$
2,2',4,5,5'	$4,2 \times 10^{-3}$ - $3,1 \times 10^{-2}$
2,2',4,4',5,5'	$1,2 \times 10^{-3}$ - $9,5 \times 10^{-3}$
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	$4,0 \times 10^{-6}$ - $1,5 \times 10^{-2}$

1.1.3.2. Movilidad:

Si se liberan en el suelo, los PCB experimentan una fuerte adsorción, que en general aumenta con el grado de cloración de los PCB. En general no sufren una lixiviación significativa en sistemas de suelos acuosos; los congéneres con una cloración más alta tienen menor tendencia a lixivarse que los congéneres con una cloración más baja. En presencia de disolventes orgánicos, los PCB pueden sufrir una lixiviación muy rápida a través del suelo.

1.1.3.3. Degradación:

Los PCB son mezclas de diferentes congéneres del clorobifenilo y la importancia relativa de los mecanismos de dispersión en el medio ambiente depende generalmente del grado de cloración. En general, la persistencia de los PCB es mayor a medida que

aumenta el grado de cloración. Los bifenilos monoclorados, diclorados y triclorados se biodegradan con relativa rapidez, los bifenilos tetraclorados se biodegradan lentamente y los bifenilos más clorados son resistentes a la biodegradación. Aunque puede producirse una biodegradación muy lenta en el medio ambiente de los congéneres con mayor cloración, en sistemas naturales de aguas y suelos no se han observado otros mecanismos importantes de degradación; por consiguiente, puede que la biodegradación sea el proceso de degradación final en aguas y suelos.

Cuando se libera en el agua, la adsorción en sedimentos y materias en suspensión es un proceso de dispersión importante; se ha demostrado que las concentraciones de PCB en sedimentos y materias en suspensión son mayores que en la columna de agua asociada. Aunque la adsorción puede inmovilizar los PCB (especialmente los congéneres más clorados) durante períodos de tiempo relativamente largos, se ha demostrado que se produce una nueva solución final en la columna de agua. La composición del PCB en el agua se enriquece con los PCB de menor cloración a causa de su mayor solubilidad en el agua, y los PCB menos solubles en agua (con un contenido más alto de cloro) permanecen adsorbidos. Sin embargo, la fuerte adsorción de los PCB en sedimentos compite notablemente con la volatilización, siendo la semi-desintegración de los PCB de mayor cloración más prolongada que la de los PCB de menor cloración. Aunque la tasa de volatilización resultante puede ser baja, la pérdida total por volatilización en el curso del tiempo puede ser apreciable a causa de la persistencia y la estabilidad de los PCB.

1.1.3.3.1. Productos de la degradación:

Los bifenilos policlorados se degradan en PCB de menor cloración

1.1.3.4. Volatilización/ Evaporación:

Las pérdidas de vapor de los PCB en la superficie del suelo parecen ser un mecanismo de dispersión importante, disminuyendo la tasa de volatilización a medida que aumenta la cloración. Aunque puede que la velocidad de volatilización sea baja, la pérdida total por volatilización en el curso del tiempo puede ser considerable debido a la persistencia y estabilidad de los PCB. En la fase de vapor se produce un enriquecimiento de los PCB con poco cloro; el residuo se enriquece en los PCB con un contenido alto de cloro. El proceso de transformación atmosférica dominante es probablemente la reacción en fase de vapor con radicales hidroxilos, cuya semidesintegración se ha estimado entre 12,9 días en el caso del monoclorobifenilo y 1,31 años en el caso del heptaclorobifenilo. [5]

1.1.3.5. Información IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

Tabla 2. Masa molecular, nombres, números de isómeros y número IUPAC de algunos Bifenilos Policlorados. [6]

Formula Molecular	Congéneres	Números de Isómeros	IUPAC- No.	Masa Molecular	% de Cloro	Número de Isómeros Identificados
C ₁₂ H ₉ Cl	Mono	3	1-3	188.65	18.79	3
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	Di	12	4-15	233.10	31.77	12
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	Tri	24	16-39	257.54	41.30	23
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	Tetra	42	40-81	291.99	48.65	41

$C_{12}H_5Cl_5$	Penta	46	82-127	326.43	54.30	39
$C_{12}H_4Cl_6$	Hexa	42	128-169	360.88	58.93	31
$C_{12}H_3Cl_7$	Hepta	24	170-193	395.32	62.77	18
$C_{12}H_2Cl_8$	Octa	12	194-205	429.77	65.98	11
$C_{12}HCl_9$	Nona	3	206-208	464.21	68.73	3
$C_{12}Cl_{10}$	Deca	1	209	498.66	71.10	1

1.1.4. Usos de los PCB:

Entre 1929 y 1989 la producción total mundial de PCB (excluida la Unión Soviética) fue de 1,5 millones de toneladas, lo que hace un promedio de unas 26 000 toneladas al año. Incluso después de que en 1979 se prohibiese en Estados Unidos la fabricación, venta y distribución de PCB, entre 1980 y 1984 la producción mundial se mantuvo en 16000 toneladas al año y entre 1984 y 1989, en 10 000 toneladas.

Por las ventajas de sus características físicas y químicas, los usos de los PCB se pueden clasificar como cerrados o abiertos.

1.1.4.1. Sistemas cerrados:

En las aplicaciones cerradas se trata de evitar toda pérdida de BPC conteniéndolo dentro de la unidad sellada. En ese tipo de aplicaciones la contaminación del medio ambiente es consecuencia de fugas del equipo.

- Transformadores eléctricos.
- Condensadores eléctricos (incluidas las reactancias de lámparas fluorescentes).
- Interruptores.
- Capacitores.
- Balastos.
- Interruptores de alta tensión.
- Bobinas reguladoras.
- Cables eléctricos.
- Motores eléctricos y electroimanes (cantidades muy pequeñas).

1.1.4.2. Sistemas abiertos:

En las aplicaciones abiertas los PCB quedan expuestos al medio ambiente y es inevitable que se produzcan algunas pérdidas. Además, los PCB fueron parte de la formulación de muy diversos productos

- Plastificante en cloruro de polivinilo, neopreno y otros cauchos artificiales
- Ingrediente en pinturas, barnices, ceras de pisos, plastificantes en resinas y otros materiales de recubrimiento.

- Ingrediente en tintas y papel de autocopio.
- Ingrediente en adhesivos.
- Aditivos de plaguicidas.
- Ingrediente en lubricantes, materiales de sellado (composiciones obturadores en la industria de la construcción).
- Ignífugo para telas, alfombras y espuma de poliuretano.
- Lubricantes (lubricantes para microscopios, guarniciones de frenos, lubricantes para cuchillas, lubricantes de otros tipos). **[1]**

1.1.5. Toxicidad:

Está contemplada dentro de la “docena sucia”, la cual es un listado de los doce contaminantes más peligrosos del planeta. Los PCB pueden ingresar en el cuerpo a través del contacto de la piel, por la inhalación de vapores o por la ingestión de alimentos que contengan residuos del compuesto. Este tipo de sustancias presentan una extrema resistencia a la ruptura química y biológica a través de procesos naturales y esta resistencia inusual, más su tendencia a permanecer y acumularse en organismos vivos, genera la presencia de PCB en el ambiente y una amplia dispersión con sus consecuentes efectos.

1.1.5.1. Daños a la Salud:

Los bifenilos policlorados están asociados con a amplio espectro de problemas de salud humana y causa de cáncer en roedores. Adicionalmente, estos compuestos causan aberraciones a nivel cromosómico en humanos y células humanas tratadas. Aunque la base subyacente para el daño cromosómico inducido por los PCB aun no es entendido, se cree que estos compuestos actúan a través de una serie basada en metabólicos fenólicos y quinonas. Estudios recientes indican que actúan también como venenos de la encima topoisomerasa II e incremental la ruptura de la cadena de ADN. [7]

La primera señal de daño a la salud humana, fue una lesión en la piel llamada cloracné, que se caracteriza por la presencia de pequeñas espinillas con pigmentación oscura del área expuesta, seguidas por puntos negros y pústulas-

1.1.6. Tratamientos:

Se clasifican en dos grupos:

1.1.6.1. Procesos térmicos:

Todas las tecnologías que conforman los procesos térmicos se basan en la reacción de oxidación a través de una combustión controlada. Bajo condiciones adecuadas de operación, algunos sistemas de destrucción cuentan con niveles de

eficiencia de combustión de 99.99% y una eficiencia de destrucción y remoción de 99.9999% manteniendo los niveles permitidos para emisión de partículas y contaminantes orgánicos.

1.1.6.1.1. Productos de combustión:

El principal problema que acarrea el tratamiento térmico, son los productos que se generan de la combustión de los PCB, entre los principales productos se tienen las dioxinas y los furanos. Las dioxinas, cuya denominación química es dibenzo-p-dioxinas, son compuestos orgánicos formados por dos anillos de benceno unidos por un par de átomos de oxígeno. Los furanos (dibenzo furanos), cuyas propiedades químicas son similares a las que presentan las dioxinas, son compuestos orgánicos heterocíclicos (sus moléculas contienen por lo menos un átomo que no sea de carbono), cuya estructura anular está formada por un átomo de oxígeno y cuatro de carbono. En total se conocen 210 dioxinas y furanos.[8]

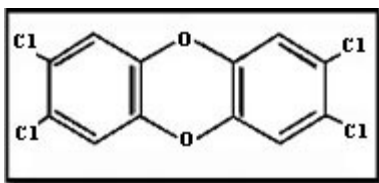


Figura 2. Estructura de la molécula del 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-P-dioxina (Dioxina)

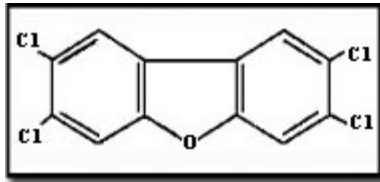


Figura 3. Estructura de la molécula del 2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano (Furano).

En el caso de las dioxinas, en el informe referente a estas sustancias de la Agencia del Medio Ambiente (USEPA) de EE.UU, publicado en septiembre de 1994. Se sabe afirma que:

- Las dioxinas pueden producir cáncer en el ser humano.
- Dosis inferiores a las asociadas con cáncer ocasionan alteraciones en los sistemas inmunitario, reproductor y endocrino.
- Los fetos y embriones de peces, aves, mamíferos y seres humanos son muy sensibles a sus efectos tóxicos.
- No existe un nivel seguro de exposición a las dioxinas.

1.1.6.2. Procesos no térmicos

Los procesos no térmicos para la destrucción de BPC's se pueden clasificar en físicos, químicos y biológicos con una gran variedad de tecnologías para cada uno de

ellos. Estos procesos tienen como finalidad la destrucción y/o remoción eficiente (99.9999%) de BPC's, algunos de ellos se mencionan a continuación:

- Sodio disperso a baja temperatura.
- Poliglicoles con hidróxido de potasio.
- Declorinación catalítica en medio básico de BPC's.
- Reducción de BPC's utilizando Níquel como catalizador.
- Proceso de reducción en fase gaseosa.
- Oxidación a baja temperatura.
- Ozonolisis con luz ultravioleta.
- Clorolisis
- Método electroquímico.
- Métodos biológicos o biorremediación.
- Hidrodesclorinación catalítica.

1.1.6.2.1. Hidrodesclorinación Catalítica:

Consiste en una reacción en la cual, una molécula de hidrógeno (H_2) se adsorbe sobre la superficie del metal (Catalizador), luego se rompen los enlaces σ y se forman enlaces H-metal. Posteriormente se adsorbe el compuesto halogenado en la superficie del metal y su orbital π interactúa con los orbitales vacíos del metal. La molécula halogenada se desplaza sobre la superficie hasta que colisiona con un átomo de hidrógeno unido al metal, se produce la ruptura del enlace C-X (X = Halógeno), formación del enlace C-H y apertura de los enlaces con el metal de transición (lo más usados son hierro, molibdeno y níquel) para su regeneración.

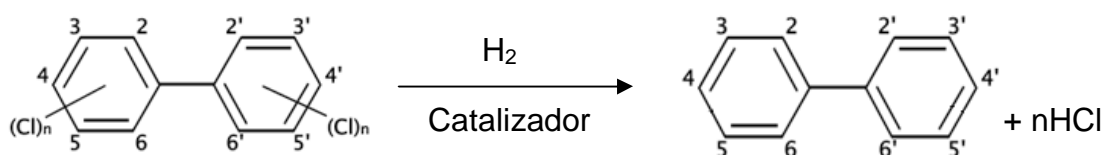


Figura 4. Reacción de Hidrodesclorinación catalítica

En el campo de la química orgánica, esta reacción de hidrodeshalogenación catalítica ha sido ampliamente usada debido a su fiabilidad, ejemplo de ello es la hidrodesclorinación de clorobenceno en presencia de Ni soportado sobre sílice. La diferencia de esta reacción a la de los PCB es la naturaleza del sustrato la cual puede ser estudiada considerando la naturaleza del enlace carbono-halógeno como también otros factores que determinan la cinética de la reacción.

1.1.7. Accidentes:

Existen numerosos accidentes registrados relacionados con los PCB, entre los ellos se encuentran el llamado “*Yusho*” el cual fue un envenenamiento masivo ocurrido en 1968 en el oeste de Japón. Dicho envenenamiento fue causado por la ingesta de una aceite de arroz suplida por la marca *Kanemi* a principios del mes de Febrero de mencionado año, el cual estaba contaminado con bifenilos policlorados, dibenzofuranos policlorados (PCDF) y una pequeña cantidad de p-dibenzodioxinas policloradas (PCDD). El número total de los pacientes de “*Yusho*” oficialmente registrado fueron de 1862 personas de las cuales para 1990 la cantidad de muertes era de 149 personas. Un análisis por fluorescencia de rayos X reveló que una muestra de dicho lote de producto poseía una concentración de 462 ppm de cloro, mientras que muestras de otros lotes del productos elaborados en fechas distintas registraba solo trazas de dicho elemento (0,98 ppm aproximadamente).

Un segundo envenenamiento masivo fue el llamado “*Yu-Cheng*” ocurrido en Taiwán para 1978 - 1979 desde un aceite para cocinar arroz contaminado por la degradación termina de PCB (que implica la formación de dioxinas) y otros compuestos relacionados. A pesar de que muestras de otros aceites japoneses reportaron poseer 10 veces más cantidad de compuestos clorados (PCB y PCDF) que el cuestionado aceite taiwanes, dicho gentilicio sin embargo, consumía 10 veces más ese producto. Así, las exposiciones fueron muy similares en términos de la cantidad del total de la exposición a los contaminantes y el número de personas expuestas.

Las manifestaciones más notables de los casos “*Yu-Cheng*” y “*Yusho*” fueron el cloracné, bebés que nacieron con la piel de un color inusual parecido al marrón, problemas de desarrollo y efectos neurotóxicos.

Cabe destacar que existen numerosas multinacionales que trabajan con este tipo de compuestos químicos altamente nocivos para los seres vivos en sus productos comerciales, ejemplo de estas es la compañía química Monsanto la cual fue fundada en 1901 en la ciudad estadounidense de San Luis, Missouri, por John Francis Queeny, un veterano de la industria farmacéutica que invirtió capital propio y dio a la nueva empresa el nombre de soltera de su esposa, la española Olga Monsanto. A poco de entrar en escena, Monsanto lanzó el edulcorante artificial “Sacarina”, si bien en realidad su fundador había traído algunos antecedentes de ese producto desde Alemania, ya que había trabajado para la firma Merck. También se constituyó en uno de los principales proveedores de cafeína para la Coca-Cola. En la década de 1920 expandió sus negocios hacia la química industrial, por ejemplo produciendo ácido sulfúrico, y en la de 1940 ya era líder en la fabricación de plásticos, entre ellos poliestireno y fibras sintéticas. Desde entonces, Monsanto se consolidó como una de las diez mayores compañías químicas americanas.

En 1929 Monsanto compró la compañía química Swann, que había comenzado a desarrollar el bifenil policlorado llamado comúnmente PCB (por Polychlorinated Biphenyl, su denominación en inglés). El producto fue ampliamente elogiado por ser no inflamable y de alta estabilidad química, y de inmediato se lo utilizó en la industria de los equipamientos eléctricos, que lo adoptó como refrigerante para su nueva generación de transformadores. Para la década de 1960, los PCB de Monsanto ya eran utilizados como lubricantes, fluidos hidráulicos, selladores líquidos y protecciones a prueba de agua, entre otras aplicaciones. Pero investigaciones a partir de esos años comenzaron

a demostrar la alta toxicidad del producto: científicos suecos que habían estudiado los efectos biológicos del DDT habían encontrado concentraciones significativas de PCB en la sangre, pelo y tejido graso de animales salvajes, e investigaciones durante los años '60 y '70 revelaron que los PCB y otros cloruros orgánicos eran potentes agentes cancerígenos, y también los relacionaron con un amplio abanico de desórdenes inmunológicos, reproductivos y de crecimiento. El PCB puede ingresar al cuerpo humano a través del contacto por la piel, por la inhalación de vapores o por la ingestión de alimentos que contengan residuos del compuesto. Este tóxico fue prohibido en Estados Unidos y Europa a partir de 1976, luego de que se sucedieran algunos accidentes, siendo reemplazado por productos alternativos más seguros como los aceites de silicón o ciertos tipos de aceite mineral, o bien pasaron a utilizarse transformadores “secos” o refrigerados por aire. De todas maneras, los efectos destructores y tóxicos del PCB persisten en el mundo entero.

En uno de tantos “países basurero” como la Argentina -pese a que las compañías de electricidad se comprometieron a reemplazar los transformadores con PCB luego de haberse puesto en evidencia que la muerte de varias personas con diversos tipos de cáncer se produjo por residir en proximidades de los mismos- aún existen muchos transformadores de media y baja tensión conteniendo aceite refrigerante de PCB. En varios casos se descubrió que ese lubricante chorrea por falta de mantenimiento –más la habitual abundancia de desidia de los gobiernos municipales de turno-, y la liberación de ese aditivo contamina el suelo, las napas y el agua. Ello ocurre no sólo en un barrio sino en una amplia zona, ya que una de las características del PCB, además de su resistencia a la ruptura o degradación química y biológica a través de procesos naturales más su tendencia a acumularse y permanecer en organismos vivos, es que se disemina con suma facilidad. Se estima que un transformador con buen mantenimiento y trabajando sin exceso de carga puede tener una vida útil de cuarenta a sesenta años. Posteriormente esos artefactos son

considerados residuos peligrosos. El principal riesgo sucede si los transformadores explotan o se incendian. En tal caso, el PCB se transforma en una dioxina, y ya hemos visto las consecuencias que éstas acarrearán, por si fueran pocas las que genera el PCB.

La facilidad del PCB para diseminarse rápidamente por tierra, agua y aire ha hecho que se detectaran altas concentraciones del tóxico en el Ártico, y por extensión en la cadena alimenticia acuática: la merluza ártica, por ejemplo, contiene concentraciones de PCB 48 millones de veces superiores a las de las aguas en que se encuentra, y los mamíferos depredadores, como los osos polares, pueden tener en sus tejidos concentraciones de PCB cincuenta veces más grandes. Por consecuencia, los habitantes esquimales del Ártico, los indígenas "inuit", no están para nada exentos de la acción de este veneno. Hoy este producto está incluido en la llamada "docena sucia", un listado de los doce contaminantes más peligrosos del planeta. Además es considerado un "contaminante orgánico persistente", lo que equivale a decir que permanece en el medio ambiente por largos períodos. Se estima que los efectos del PCB se extenderán hasta después del año 2025.

En resumen, otros accidentes relacionados con PCB se muestran a continuación:

- 1981. Transformador con PCB explota y se incendia en edificio más alto ciudad de Binghampton. Trece años después seguía clausurado.
- 1985. Autopista Trans-Canadá: derrame de PCB de transformador a lo largo de más de 100km. Hubo que romper y reemplazar pavimento.

- 1988. Gran pila de residuos de PCB se incendió. Hubo que evacuar toda la población de Saint Basille Provincia de Quebec.
- 1988. Se descubre que pérdidas de otra pila abandonada en la ciudad de Smithville, (Ontario) había contaminado acuífero que la abastece. Alto costo de limpieza.
- 1989. Embarque de residuos de PCB (provenientes del incendio de 1988) enviado a Gran Bretaña para su destrucción no pudo ser descargado por negativa de los obreros portuarios ingleses
- 1990. Se descubre una partida de tambores de PCB en barcaza hundida en Golfo de San Lorenzo.
- 1991. Choque de automóvil contra columna de distribución aérea: provoca falla sistema abastecimiento Universidad Estatal New Paltz. Explota y se incendia transformador con PCB

1.2. REACCIONES DE CATÁLISIS:

1.2.1. Definición:

Son todas aquellas reacciones en las que se emplea una sustancia que altera la velocidad de la reacción química sin sufrir en sí ningún cambio químico neto (Catalizador).

1.2.2. Catalizador:

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

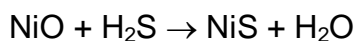
Una recopilación muy simple de catalizadores sólidos y de las reacciones que éstos llevan a cabo condujo a Roginskii a proponer una relación entre propiedades electrónicas y catalíticas:

Tabla 3. Relación entre los tipos de sólidos y su actividad catalítica.

<i>Tipos de sólidos</i>	<i>Reacciones</i>	<i>Catalizadores</i>
Conductores	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis (oxidación)	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru
Semiconductores óxidos y sulfuros	Oxidación Deshidrogenación Desulfuración (hidrogenación)	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ , O ₃ , Bi ₂ O ₃ -MoO ₃ WS ₂ , MoS ₂
Aislantes Óxidos	Deshidratación	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Ácidos	Isomerización Polimerización Craqueo alquilación	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ SiO ₂ - Al ₂ O ₃ zeolitas

La tabla 3, muestra que los metales de transición Fe, Ni, Pt, Pd, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de esos metales.

Los óxidos (NiO, ZnO) son muy buenos catalizadores de oxidación debido a que fácilmente interactúan con el oxígeno y los hidrocarburos en su superficie. Generalmente los óxidos son muy poco utilizados en hidrogenación porque durante la reacción se reducen para dar metal ($\text{ZnO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$). Los sulfuros se caracterizan por catalizar reacciones de moléculas conteniendo azufre; si por ejemplo se usan óxidos para estas reacciones, éstos fácilmente se sulfuran volviéndose inactivos.



Existe una clase especial de óxidos como la alúmina (Al_2O_3), la sílice (SiO_2) y la magnesia (MgO), los cuales no interactúan mucho con el oxígeno y son, por lo tanto, malos catalizadores de oxidación. Sin embargo, estos óxidos interactúan fácilmente con el agua y son muy buenos catalizadores de deshidratación.

Observamos entonces que existe cierta compatibilidad entre catalizador, reactivos y productos. Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido.

La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 5). Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una adsorción química o quimisorción.

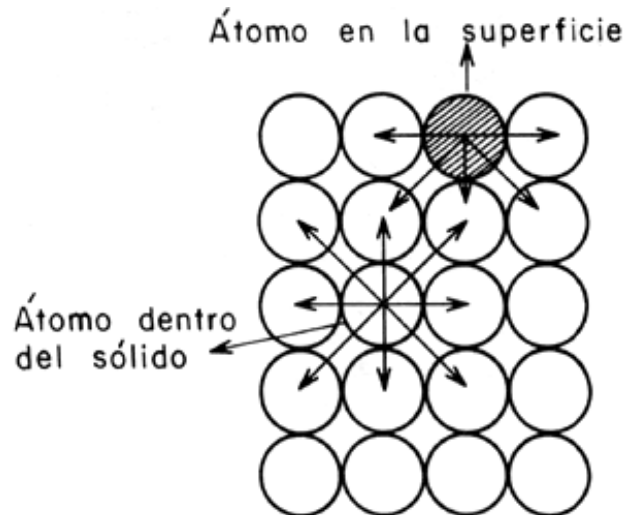


Figura 5. Representación del balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido.

Algunas de las características de la quimisorción son:

- Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
- Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
- Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
- La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe

rearrreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción electrostáticas o atracciones dipolares son puestas en juego. A este tipo de interacción que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado adsorción física o menos frecuentemente, fisorción.

Tabla 4. Distinciones entre los procesos de Quimisorción y Fisorción.

Criterio de distinción	Quimisorción	Adsorción física
Calor de adsorción (ΔH_{ads})	40-800 KJ / mol	8 - 20 KJ / mol
Energía de activación	Sí hay	No hay
Temperatura	Dependen de la E_a	Dependen del punto de ebullición
Número de capas formadas	Una	Más de una

En la quimisorción los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica pero en la fisorción no ocurren tales cambios.

1.2.3. Tipos de Reacciones catalíticas:

1.2.3.1. Catálisis Homogénea:

Es aquella catálisis en la que tanto el catalizador como el medio de reacción se encuentran en el mismo estado de la materia.

1.2.3.2. Catálisis Heterogénea:

Es aquella catálisis en la que el catalizador está en una fase distinta a la del medio de reacción. Este tipo de catálisis es la que se emplea para efectuar la hidrodeshlorinación de bifenilos policlorados.

1.2.3.2.1. Cinética:

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende cinco pasos consecutivos:

- Difusión de reactivos a la superficie.
- Adsorción de los reactivos.
- Reacción en superficie.
- Desorción de los productos.
- Difusión de productos hacia la fase fluida.

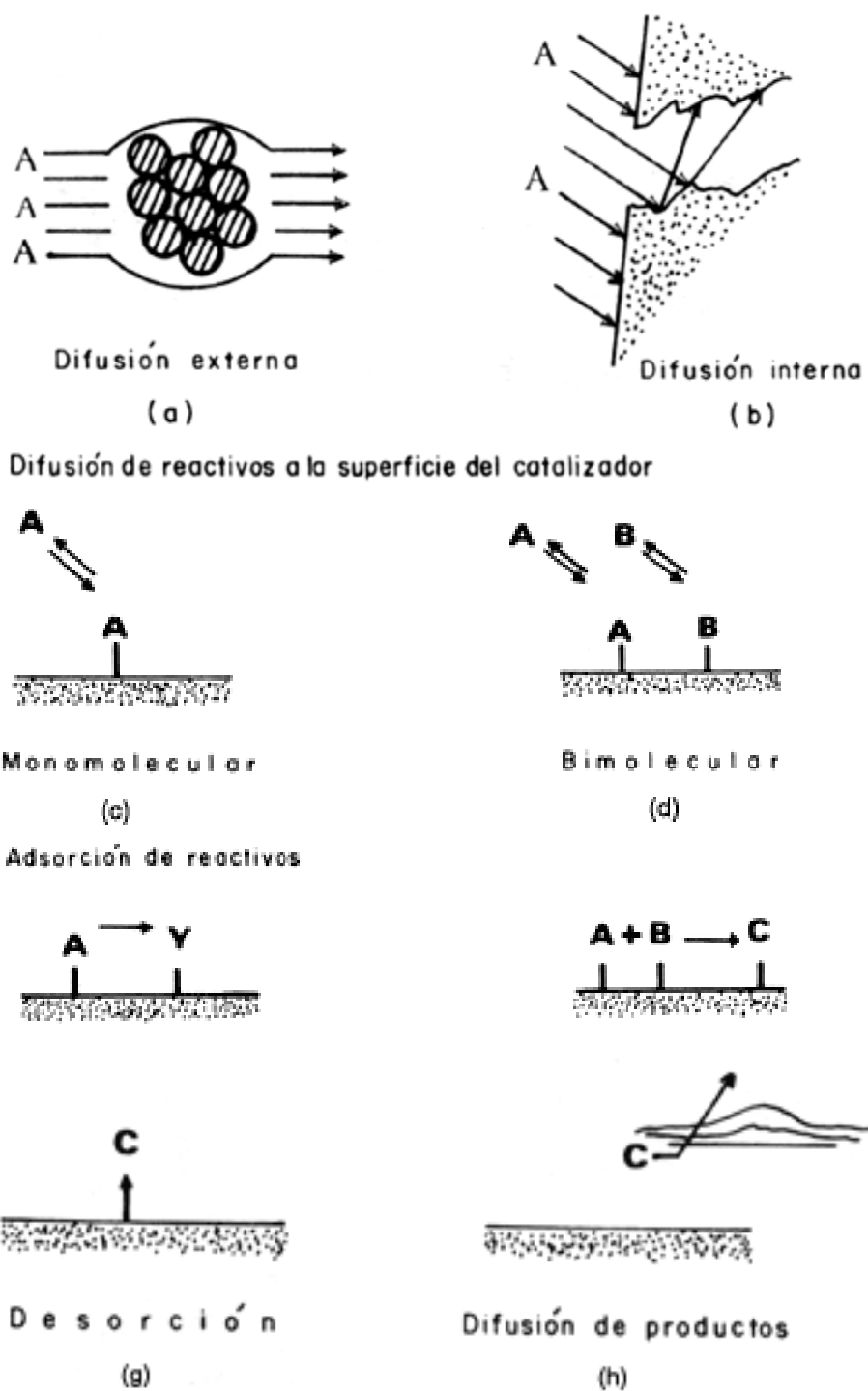


Figura 6. Pasos involucrados en una reacción superficial

2. ANTECEDENTES:

A continuación se presentan los principales trabajos científicos consultados para el desarrollo de la presente investigación:

2.1. Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCB). F. Murena, E. Schioppa. (2000):

Se realizaron estudios de la reacción de hidrodeshlorinación de dos bifenilos policlorados, el 2,4,4',6-tetraclorobifenilo y el 2,3,4,5-tetraclorobifenilo. Dicha reacción fue llevada a cabo en un reactor de agitación continua a temperatura (250 y 300 °C en dos corridas) y presión de hidrogeno constante (20 bar) empleando como medio de reacción hexadecano en un catalizador bimetálico de Ni-Mo.

Entre sus resultados están la irreversibilidad de esta reacción como también determinación de las constantes cinéticas que son mostradas a continuación:

Tabla 5. Datos cinéticos de la reacción de hidrodeshlorinación del 2,3,4,5 y 2,4,4',6-tetraclorobifenilos.

Kinetic constants (grams of solution per gram of catalyst per minute) of the HDCI reactions studied

Reaction	T=250°C			T=300°C	
	Number of removable Cl atoms	Kinetic constant	Effective kinetic constant	Kinetic constant	Effective kinetic constant
2,4,4',6→2,4,4'	2	20.8	10.4	40	20
2,4,4',6→2,4,6	1	25	25	37.8	37.8
2,4,4',6→2,4',6	1	78	78	197	197
2,3,4,5→2,3,4	1	13.7	13.7	75.9	75.9
2,3,4,5→2,3,5	1	5.7	5.7	43.1	43.1
2,3,4,5→2,4,5	1	6.7	6.7	50.4	50.4
2,3,4,5→3,4,5	1	1.4	1.4	15.6	15.6
2,4,4'→2,4	1	41	41	108.4	108.4

2,4,4'→2,4'	1	35.1	35.1	70.1	70.1
2,4,6→2,4	2	43.1	21.55	38.9	19.45
2,4',6→2,4'	2	18.9	9.45	79	39.5
2,4,6→2,6	1	18.7	18.7	95.1	95.1
2,4',6→2,6	1	14.9	14.9	44.6	44.6
2,3,4→2,3	1	17.9	17.9	281.1	281.1
2,3,4→2,4	1	4	4	40	40
2,3,4→3,4	1	0	0	65.4	65.4
2,3,5→2,3	1	24.1	24.1	224.5	224.5
2,3,5→2,5	1	2.9	2.9	175.2	175.2
2,3,5→3,5	1	0	0	0	0
2,4,4'→4,4'	1	4.8	4.8	89.8	89.8
2,4,5→2,4	1	15.4	15.4	74.2	74.2
2,4,5→2,5	1	11.5	11.5	24.2	24.2
2,4,5→3,4	1	0	0	36.7	36.7
3,4,5→3,4	2	31.7	15.85	509.5	254.75
3,4,5→3,5	1	0	0	0	0
2,6→2	2	25.6	12.8	67.2	33.6
4,4'→4	2	16.2	8.1	19.2	9.6
2→Biphenyl	1	2.3	2.3	11.1	11.1
3→Biphenyl	1	22.5	22.5	66.5	66.5
4→Biphenyl	1	11.3	11.3	29.6	29.6

Por otra parte el mecanismo asumido de sustitución electrofílica aromática muestra que los efectos estéricos e inductivos juegan un papel importante en la reacción resultando que para la orto sustitución la hidrodeshlorinación es más lenta que los isómeros meta y para. [9]

2.2. A kinetic treatment of the gas phase hydrodechlorination of chlorobenzene over nickel/silica: beyond conventional kinetics. A Mark A. Keane; and Dmitry Yu. Murzin (2001)

Realizaron estudios con el clorobenceno para obtener información acerca del mecanismo de reacción de la hidrodeshlorinación; para ello emplearon Ni/SiO₂ como catalizador en una proporción de 15% peso/peso y en un rango de temperatura entre 473 y 573 K. De los 108 experimentos corridos se concluyó que el mecanismo que mejor se adapta a la data experimental es aquel en el cual el compuesto halogenado interactúa con la superficie del metal de manera no competitiva con el hidrogeno y disociativa ya que primero ocurre la ruptura homolítica del enlace hidrogeno-hidrogeno y posteriormente estos átomos atacan al compuesto halogenado adsorbido.

Otro resultado importante es que dicha reacción fue completamente selectiva ya que los únicos productos detectados fueron el ácido clorhídrico y el bifenilo. [10]

2.3. Catalytic dechlorination kinetics of p-dichlorobenzene over Pd/Fe catalysts. Xinhua Xu, Hongyi Zhou, Ping He y Dahui Wang (2004)

Los autores lograron determinar la energía de activación de la hidrodeshlorinación del p-diclorobenceno y el orden de reacción empleando para ello emplearon como catalizador partículas bimetalicas de Pd/Fe. Lograron aislar efectivamente el intermediario de reacción clorobenceno e identificaron los factores que modifican la reacción como lo es la temperatura, el pH y la carga inicial de Pd/Fe y su introducción al medio de reacción. La hidrodeshlorinación tomo lugar sobre la superficie del bimetalo como ya es sabido en una reacción de pseudo primer orden cuya energía de activación fue de 80.0 KJ/mol. [11]

2.4. Catalytic hydrodechlorination of decachlorobiphenyl. F Murena y F. Gioia. (2002)

El proceso de hidrodeshalogenación del decaclorobifenilo fue estudiado empleando como catalizador el NiMo/ γ -Al₂O₃. Dicha reacción fue corrida dentro de un reactor continuamente agitado con hexadecano como medio de reacción, presión constante de hidrogeno de 20 bar y temperatura constante de 250 y 300 °C.

El análisis cinético del proceso completo de hidrodeshalogenación (compuesto orgánico clorado a compuesto inorgánico clorado) y la serie de intermediarios (nonaclaro, octaclaro, Heptaclaro, entre otros) fue realizado, evaluando así las constantes cinéticas de las mismas. De igual forma la determinaron que la reacción se completo aproximadamente en 240 minutos a 250°C y a menos de 60 minutos a 300°C.

[12]

2.5. C-X bond reactivity in the catalytic hydrodehalogenation of haloarenes over unsupported and silica supported Ni. K.V Murthy, Patricia M. Patterson y Mark A. (2004)

Ensayaron la hidrodeshalogenación con fluorobenceno (FB), clorobenceno (CB), bromobenceno (BB), iodobenceno (IB), 1,3-diclorobenceno (DC), 1,3-dibromobenceno (DB) y 1,3-bromoclorobenceno (BC), empleando Ni/SiO₂ como catalizador a 573 K. Los resultados obtenidos fueron que para el caso de los monoarenos la actividad ante la

hidrodeshalogenación decrece en el orden $FB > CB > BB > IB$ atribuyendo esto a efectos inductivos de los halógenos. La conversión de los bencenos polisustituídos fue significativamente baja que el de los monoarenos. [13]

3. OBJETIVO.

3.1. Objetivo general

Elaborar un modelo cinético aproximado de la reacción de hidrodesclorinación de tetraclorobifenilo considerando su aplicación en la simulación de un reactor modelo en flujo continuo.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Modelaje Cinético:

Aproximación General. El modelo cinético a desarrollar en este trabajo consiste en la descripción de todos los pasos elementales involucrados en la hidrodesclorinación del tetra-clorobifenilo. Algunos modelos (ruptura homolítica y heterolítica del hidrógeno) serán considerados dentro del modelaje. Se consideraran dos hipótesis: los pasos de adsorción/desorción serán asumidos en el equilibrio y el número de sitios activos se supondrá. Sin embargo, lo interesante de este estudio es que no requiere hacer asunciones sobre los pasos determinantes de la reacción, que usualmente son

requeridos para el modelo de *Langmuir-Hinshelwood*. Esto hace posible obtener la información sobre las velocidades de reacción de cada paso elemental involucrado en la reacción. El mecanismo de reacción fue interpretado empleando álgebra de matrices.

4.2. Pasos en el modelaje:

Se escribirá un conjunto de reacciones como $\alpha A = 0$; donde α es la matriz estequiométrica.

Se escribirán las ecuaciones de velocidad para las concentraciones de las 11 especies en forma de matriz.

En la forma matriz, la solución puede ser escrita como: $C(t) = \exp(Mt) \cdot C_0$, donde M es la matriz de coeficientes de velocidad. Esta puede ser escrita en términos de los autovalores y autovectores de M como $C(t) = T \cdot \exp(\Lambda t) \cdot T^{-1} \cdot C_0$, donde Λt es la matriz diagonal de los autovalores de M y T es la matriz cuya columna son los autovectores correspondientes. Los autovalores de M son las raíces de la ecuación. Resolviendo para los autovectores dados en la matriz T y tomando la inversa se obtiene la matriz $\exp(\Lambda t)$.

Multiplicando todos los elementos en $C(t) = T \cdot \exp(\Lambda t) \cdot T^{-1} \cdot C_0$, obtenemos las concentraciones en el tiempo para todas las especies.

Finalmente se hará análisis del error en el cálculo de las velocidades de reacción empleando la herramienta matemática Matlab para determinar la validez de los resultados.

4.3. Modelado del reactor:

El reactor de flujo pistón fue seleccionado para investigar el modelo cinético completo desarrollado en el presente trabajo de manera de simular tanto la dinámica como el estado estacionario del catalizador de hidrotratamiento, Ni-Mo soportado.

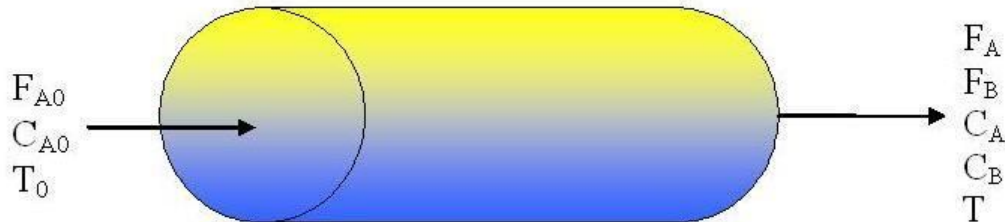


Figura 7. Reactor en Flujo Pistón (Plug Flow Reactor, PFR)

Un reactor PFR es representado esquemáticamente en la figura 7. Si el volumen del lecho catalítico es V , (m^3) y su volumen espacial ϵ , los balances de materiales para el reactor, usando los parámetros de operación del reactor corresponden a las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dX_{BPC}}{dt} = \frac{1}{\epsilon V_R} (F_0 X_{BPC}^0 - F X_{BPC}) + \frac{RT \rho (1-\epsilon)}{P \epsilon} (-r_{HDCI})$$

$$\frac{dX_B}{dt} = \frac{1}{\epsilon V_R} (F_0 X_B^0 - F X_B) + \frac{RT \rho (1-\epsilon)}{P \epsilon} (-r_{HDCI} - r_{hid})$$

$$\frac{dX_{CH}}{dt} = \frac{1}{\epsilon V_R} (F_0 X_{CH}^0 - F X_{CH}) + \frac{RT \rho (1-\epsilon)}{P \epsilon} (-r_{hid})$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dt} = \frac{1}{\epsilon V_R} (F_0 X_{H_2}^0 - F X_{H_2}) + \frac{RT \rho (1-\epsilon)}{P \epsilon} (-3r_{HDCI} - r_{hid})$$

$$\frac{dX_{H_2S}}{dt} = \frac{1}{\epsilon V_R} (F_0 X_{H_2S}^0 - F X_{H_2S}) + \frac{RT \rho (1-\epsilon)}{P \epsilon} (-r_{HDCI})$$

Estas ecuaciones describen los balances de materiales para Bifenilos Policlorados (BPC), hidrocarburos insaturados (B), ciclohexano (CH), hidrógeno y sulfuro de hidrógeno. En estas ecuaciones, T es la temperatura en K, P es la presión total en atmósferas, R, es la constante de los gases (8.314 J/mol K), ρ es la densidad aparente de las partículas en kg/m^3 y x representa la fracción molar del componente. En las ecuaciones, las velocidades con las fracciones molares en el reactor con los términos hidrodinámico y cinéticos representados. Cuidados deben ser tomados para tomar en cuenta la dinámica del spill-over de hidrógeno:

$$\frac{dH_{SO}}{dt} = -r_H;$$

En concordancia con los datos experimentales existentes, las actividades usadas en este trabajo están definidas por su conversión y calculada como sigue:

$$X_{HDCl} = \frac{x_{BPC}^0 - x_{BPC}}{x_{BPC}^0}$$

XHDCI fue obtenida integrando las ecuaciones del balance en el reactor incorporando la velocidad para el spill-over de hidrógeno.

4.4. Estimación de parámetros.

Los dos modelos consisten de un máximo 11 especies y al menos 8 pasos elementales de reacción. Todos los parámetros serán optimizados por uso de algoritmos de minimización para restricciones no lineales. Los parámetros estimados serán obtenidos por minimización empleando funciones de mínimos cuadrados (función objetiva) aplicando la diferencia entre la conversión del tetraclorobifenilo calculado y el experimental.

4.5. Programa de simulación del reactor

Un programa para resolver el modelo fue realizado en MatLab, empleando una rutina de Runge-Kutta. Se empleó una aproximación similar a la empleada por Rebitzki para simular los aspectos dinámicos y en estado estacionario del reactor PFR. El criterio de convergencia para el estado estacionario es que las desviaciones relativas de las conversiones de hidrodeshlorinación entre dos puntos consecutivos sean menores a 10^{-5} . El programa lee los datos para inicializar la simulación. Los datos contienen toda la información necesaria para definir las propiedades del catalizador y el

reactor. Una vez terminada la simulación y obtenidos los resultados, estos son almacenados en un archivo.

Los tres módulos funcionales son:

Simulador de Sinergia:

Este modulo fue diseñado para simular las variaciones del estado estacionario en función del catalizador, empleando la sub-rutina Runge-Kutta para 100 valores de concentración.

Parámetros cinéticos:

Los parámetros cinéticos fueron determinados en base a lo reportado en la literatura [2,12,38,42,43]. El sistema es poco sensible a ciertos parámetros, por ejemplo algunas constantes de adsorción. Estos parámetros son generalmente tomados con un rango de varias magnitudes. El valor de difusividad del spill-over de hidrógeno es determinado a partir de lo reportado para la alúmina [40]. Las constantes de velocidad en los pasos de no equilibrio, los cuales cambian mas sensiblemente fueron manipulados numéricamente para dar óptimos de en la tendencia de sinergia de los experimentos optima (en forma y magnitud).

Parámetros para el reactor y condiciones de operación

La base de la simulación, por conveniencia, fue un reactor cargado con 0,3g y un espacio vacío de 0,4. La composición de la alimentación y los flujos fueron aquellos usualmente empleados en los experimentos [2,9,10]. Todos los datos referentes al reactor se encuentran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Parámetros para el modelado del reactor PFR

Componentes			
Tetracloro-bifenilo	0,024		
Solvente	0,12		
Hidrógeno	0,8386		
H ₂ S	0,001		
Benceno	0,024		
Ciclohexano	0		
Tiempo espacial (kg cat. h/Kmol líquido)	4		
Presión (atm)	1 – 50		
Temperatura (°C)	350		
Parámetros	I	II	III
Kads BPC	4,56E-8	3,95E-8	5,93E-8
Kads H ₂ S	2E11	1E12	6,5E10
Kads H ₂	2E12	2E22	0,022
D	1.8E-10 m ₂ /s		
E	117152 J/mol		
L	2E-9 mol/m ² Mo		

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES:

5.1. (2,4,4',6-Tetraclorobifenilo): Empleando los datos de constantes de velocidad e intermediarios de reacción se elaboró el siguiente esquema de reacción:

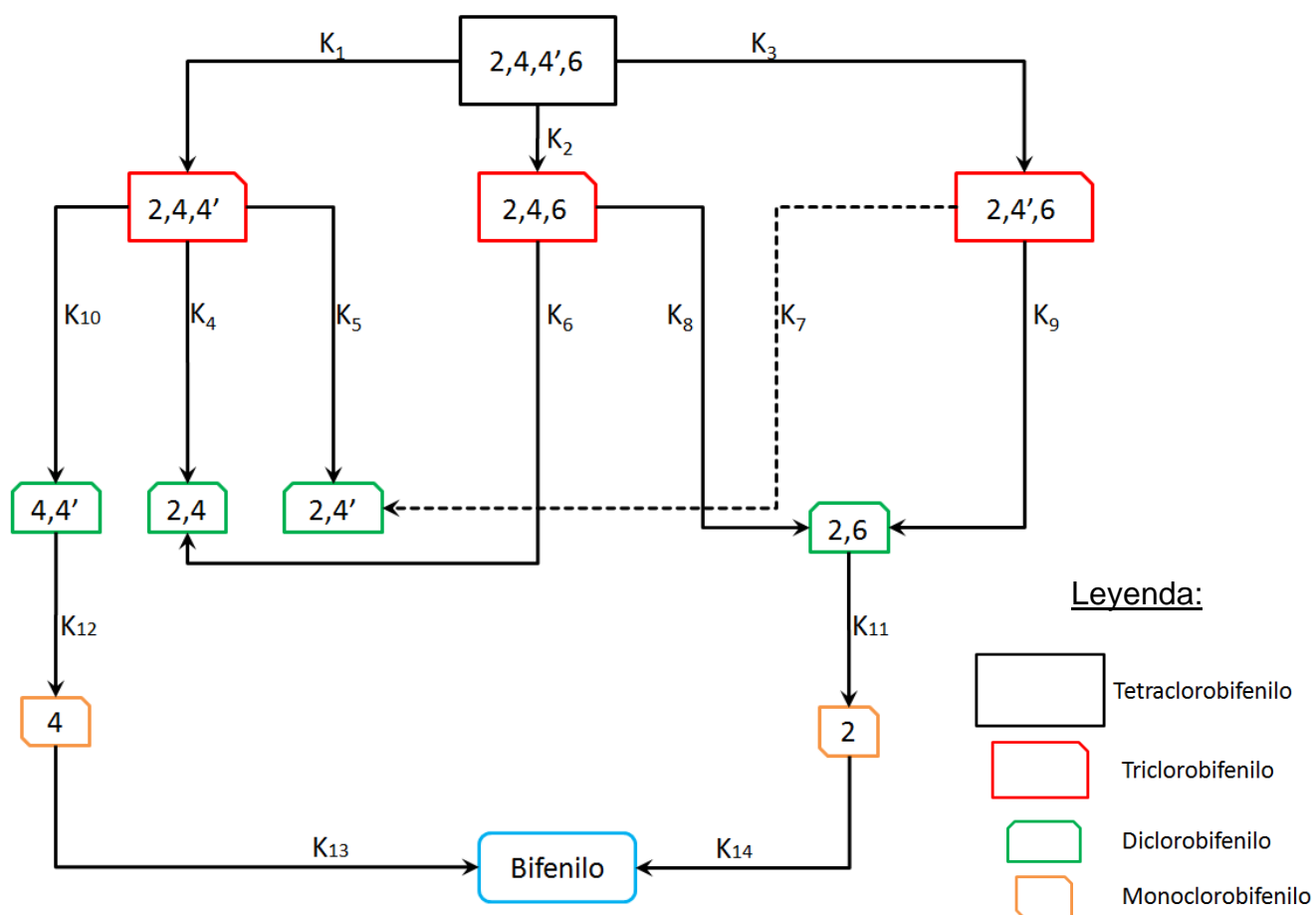


Figura 8. Esquema de intermediarios de reacción de la hidrodesclorinación del 2,4,4',6-tetraclorobifenilo.

Constantes de Velocidad: Datos obtenido del trabajo “*Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCB)*” por F. Murena, E. Schioppa. (2000):

Tabla 7. Valores de las constantes de velocidad para le reacción de hidrodesclorinación del 2,4,4',6-tetraclorobifenilo

	T=250°C	T=300°C
K ₁	20,8	40,0
K ₂	25,0	37,8
K ₃	78,0	197,0
K ₄	41,0	108,4
K ₅	35,1	70,1
K ₆	43,1	38,9
K ₇	18,9	79,0
K ₈	18,7	95,1
K ₉	14,9	44,6
K ₁₀	4,8	89,8
K ₁₁	25,6	67,2
K ₁₂	16,2	19,2
K ₁₃	2,3	11,1
K ₁₄	11,3	29,6

Nomenclatura: Las siguientes numeraciones asumida con fines prácticos, corresponde a la posición de los átomos de cloro dentro de la molécula del bifenilo. Por ejemplo B=2,4,4' corresponde al 2,4,4'-triclorobifenilo.

A = 2,4,4'6

D = 2,4',6

G = 2,4'

J = 2

B = 2,4,4'

E = 4,4'

H = 2,6

K = Bifenilo

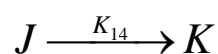
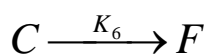
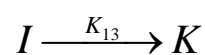
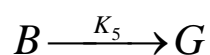
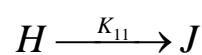
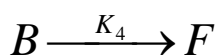
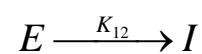
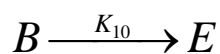
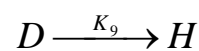
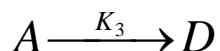
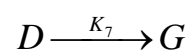
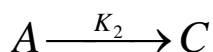
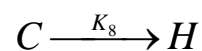
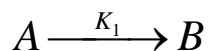
C = 2,4,6

F = 2,4

I = 4

Balance de Masa: $\alpha A = 0$; donde α = Matriz estequiométrica.

- Semireacciones:



- Matriz Estequiométrica y balance de masa:

$$\begin{array}{c}
 r_1 \\
 r_2 \\
 r_3 \\
 r_4 \\
 r_5 \\
 r_6 \\
 r_7 \\
 r_8 \\
 r_9 \\
 r_{10} \\
 r_{11} \\
 r_{12} \\
 r_{13} \\
 r_{14}
 \end{array}
 \begin{array}{cccccccccccc}
 A & B & C & D & E & F & G & H & I & J & K \\
 \left(\begin{array}{cccccccccccc}
 -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1
 \end{array} \right)
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c}
 A \\
 B \\
 C \\
 D \\
 E \\
 F \\
 G \\
 H \\
 I \\
 J \\
 K
 \end{array} \right)
 \end{array}
 = 0
 \end{array}$$

Se tienen 14 reacciones (r_n) y 11 especies por lo que es necesario aplicar combinaciones lineales para lograr alcanzar la condición de que “el número de especies debe ser mayor al número de reacciones”.

- Combinaciones lineales:

Las filas que pueden ser combinadas son:

- Filas 1,2, y 3 (r_1^*)
- Filas 4, 5 y 6 (r_2^*)
- Filas 7 y 8 (r_3^*)
- Filas 9 y 10 (r_4^*)
- Filas 13 y 14 (r_5^*)

Para lo cual resulta la siguiente matriz:

$$\begin{array}{l}
 r_1^* \\
 r_2^* \\
 r_3^* \\
 r_4^* \\
 r_{11} \\
 r_{12} \\
 r_5^*
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1
 \end{pmatrix}$$

Siendo ahora 11 especies y 7 reacciones.

Expresiones de las leyes de Velocidad:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = (-K_1 - K_2 - K_3) \cdot C_A$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = K_1 \cdot C_A + (-K_4 - K_5 - K_{10}) \cdot C_B$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = K_2 \cdot C_A + (-K_6 - K_8) \cdot C_C$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = K_3 \cdot C_A + (-K_7 - K_9) \cdot C_D$$

$$\frac{\partial C_E}{\partial t} = K_{10} \cdot C_B - K_{12} C_E$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = K_4 \cdot C_B + K_6 \cdot C_C$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = K_5 \cdot C_B + K_7 \cdot C_D$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = K_8 \cdot C_C + K_9 \cdot C_D - K_{11} \cdot C_J$$

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = K_{12} \cdot C_E - K_{13} \cdot C_I$$

$$\frac{\partial C_J}{\partial t} = K_{11} \cdot C_H - K_{14} \cdot C_J$$

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = K_{13} \cdot C_I + K_{14} \cdot C_J$$

• Matriz de constantes de velocidad (MK):

$$\text{MK} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \\ C_E \\ C_F \\ C_G \\ C_H \\ C_I \\ C_J \\ C_K \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -K_1 - K_2 - K_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_1 & -K_4 - K_5 - K_{10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_2 & 0 & -K_6 - K_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_3 & 0 & 0 & -K_7 - K_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{10} & 0 & 0 & -K_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_4 & K_6 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_5 & 0 & K_7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_8 & K_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{12} & 0 & 0 & 0 & -K_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{11} & 0 & -K_{14} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{13} & K_{14} & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \\ C_E \\ C_F \\ C_G \\ C_H \\ C_I \\ C_J \\ C_K \end{pmatrix}$$

• **Cálculo de autovalores y autovectores:** Para ello se resta un valor λ a los valores que integran la diagonal de la matriz de constantes de velocidad (MK) y se obtiene la matriz MKA:

$$\text{MKA} = \begin{pmatrix}
 -K_1 - K_2 - K_3 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 K_1 & -K_4 - K_5 - K_{10} - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 K_2 & 0 & -K_6 - K_8 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 K_3 & 0 & 0 & -K_7 - K_9 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & K_{10} & 0 & 0 & -K_{12} - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & K_4 & K_6 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & K_5 & 0 & K_7 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & K_8 & K_9 & 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & -K_{11} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & K_{12} & 0 & 0 & 0 & -K_{13} - \lambda & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{11} & 0 & -K_{14} & -\lambda & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{13} & K_{14} & -\lambda
 \end{pmatrix}$$

• **Autovalores:** El polinomio *característico* de la matriz MKA es $p_{MKA}(\lambda) = \det(MKA - I\lambda)$; siendo I la matriz identidad.

$$\begin{aligned} \text{Det}(MKA-I\lambda) &= (-K_1 - K_2 - K_3 - \lambda)(-K_4 - K_5 - K_{10} - \lambda)(-K_6 - K_8 - \lambda)(-K_7 - K_9 - \lambda)(-\lambda)(-\lambda)(-\lambda) \\ &(-K_{13} - \lambda)(-\lambda)(-\lambda) = 0 \end{aligned}$$

Las raíces del polinomio característico (autovalores) son:

$$\begin{array}{llll} \lambda_1 = -K_1 - K_2 - K_3 & \lambda_4 = -K_7 - K_9 & \lambda_7 = 0 & \lambda_{10} = 0 \\ \lambda_2 = -K_4 - K_5 - K_{10} & \lambda_5 = -K_{12} & \lambda_8 = 0 & \lambda_{11} = 0 \\ \lambda_3 = -K_6 - K_8 & \lambda_6 = 0 & \lambda_9 = -K_{13} & \end{array}$$

• **Autovectores:** Para ello se evalúa cada autovalor en la matriz MKA y se construye una nueva matriz donde los valores n representan el numero del autovalor a evaluar y que al desarrollar, se obtiene un sistema de ecuaciones, de la cual se obtiene resultados (X_{nm}) que vienen siendo los componentes de la matriz T (Autovectores). Por ejemplo al evaluar λ_1 se obtienen todos los componentes de la columna 1 de la matriz.

$$\begin{pmatrix} X_{n1} \\ X_{n2} \\ X_{n3} \\ X_{n4} \\ X_{n5} \\ X_{n6} \\ X_{n7} \\ X_{n8} \\ X_{n9} \\ X_{n10} \\ X_{n11} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -K_1 - K_2 - K_3 - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_1 & -K_4 - K_5 - K_{10} - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_2 & 0 & -K_6 - K_8 - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_3 & 0 & 0 & -K_7 - K_9 - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_{10} & 0 & 0 & -K_{12} - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_4 & K_6 & 0 & 0 & -\lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_5 & 0 & K_7 & 0 & 0 & -\lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_8 & K_9 & 0 & 0 & 0 & -\lambda_n & 0 & -K_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{12} & 0 & 0 & 0 & -K_{13} - \lambda_n & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{11} & 0 & -K_{14} & -\lambda_n & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{13} & K_{14} & -\lambda_n \end{pmatrix}$$

Sistema de ecuaciones para el cálculo de los autovectores:

$$X_{n1}(-K_1 - K_2 - K_3 - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_1 + X_{n2}(-K_4 - K_5 - K_{10} - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_2 + X_{n3}(-K_6 - K_8 - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_3 + X_{n4}(-K_7 - K_9 - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n2}K_{10} + X_{n5}(-K_{12} - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n2}K_4 + X_{n3}K_6 + X_{n6}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n2}K_5 + X_{n4}K_7 + X_{n7}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n3}K_8 + X_{n4}K_9 + X_{n8}(-\lambda_n) + X_{n-10}(-K_{11}) = 0$$

$$X_{n5}K_{12} + X_{n9}(-K_{13} - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n7}K_{11} + X_{n9}(-K_{14}) + X_{n-10}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n9}K_{13} + X_{n-10}K_{14} + X_{n-11}(-\lambda_n) = 0$$

Los autovectores obtenidos son:

Evaluando λ_1 :

$$X_{11} = 1$$

$$X_{12} = \frac{X_{11}K_1}{K_4 + K_5 + K_{10} + \lambda_1}$$

$$X_{15} = \frac{X_{12}K_{10}}{K_{12} + \lambda_1}$$

$$X_{16} = \frac{X_{12}K_4 + X_{13}K_6}{\lambda_1}$$

$$\begin{aligned}
 X_{13} &= \frac{X_{11}K_2}{K_6 + K_8 + \lambda_1} & X_{17} &= \frac{X_{12}K_5 + X_{14}K_7}{\lambda_1} \\
 X_{14} &= \frac{X_{11}K_3}{K_7 + K_9 + \lambda_1} & X_{18} &= \frac{X_{13}K_8 + X_{14}K_9 + X_{1-10}(-K_{11})}{\lambda_1} \\
 X_{19} &= \frac{X_{15}K_{12}}{K_{13} + \lambda_1} & X_{1-11} &= \frac{X_{19}K_{13} + X_{1-10}K_{14}}{\lambda_1} \\
 X_{1-10} &= \frac{X_{17}K_{11} + X_{19}(-K_{14})}{\lambda_1}
 \end{aligned}$$

Evaluando λ_2 :

$$\begin{aligned}
 X_{21} &= 0 & X_{27} &= \frac{X_{22}K_5}{\lambda_2} \\
 X_{22} &= 1 & X_{28} &= \frac{X_{2-10}K_{11}}{-\lambda_2} \\
 X_{23} &= 0 & X_{29} &= \frac{X_{25}K_{12}}{X_{13} + \lambda_2} \\
 X_{24} &= 0 & X_{2-10} &= \frac{X_{27}K_{11} - X_{29}K_{14}}{\lambda_2} \\
 X_{25} &= \frac{X_{22}K_{10}}{K_{12} + \lambda_2} & X_{2-11} &= \frac{X_{29}K_{13} + X_{2-10}K_{14}}{\lambda_2} \\
 X_{26} &= \frac{X_{22}K_4}{\lambda_2}
 \end{aligned}$$

Evaluando λ_3 :

$$X_{31} = 0$$

$$X_{36} = \frac{X_{33}K_6}{\lambda_3}$$

$$X_{32} = 0$$

$$X_{37} = 0$$

$$X_{33} = 1$$

$$X_{38} = \frac{X_{33}K_8}{\lambda_3}$$

$$X_{34} = 0$$

$$X_{39} = 0$$

$$X_{35} = 0$$

$$X_{3-10} = 0$$

$$X_{3-11} = 0$$

Evaluando λ_4 :

$$X_{41} = 0$$

$$X_{47} = 0$$

$$X_{42} = 0$$

$$X_{48} = 0$$

$$X_{43} = 0$$

$$X_{49} = 0$$

$$X_{44} = 1$$

$$X_{4-10} = 0$$

$$X_{45} = 0$$

$$X_{4-11} = 0$$

$$X_{46} = 0$$

Evaluando λ_5 :

$$X_{51} = 0$$

$$X_{57} = 0$$

$$X_{52} = 0$$

$$X_{58} = \frac{X_{5-10}(-K_{11})}{\lambda_5}$$

$$X_{53} = 0$$

$$X_{59} = \frac{X_{55}K_{12}}{K_{13} + \lambda_5}$$

$$X_{54} = 0$$

$$X_{5-10} = \frac{X_{59}(-K_{14})}{\lambda_5}$$

$$X_{55} = 1$$

$$X_{5-11} = \frac{X_{59}K_{13} + K_{5-10}K_{14}}{\lambda_5}$$

$$X_{56} = 0$$

Evaluando λ_6 :

$$X_{61} = 0$$

$$X_{67} = 0$$

$$X_{62} = 0$$

$$X_{68} = 0$$

$$X_{63} = 0$$

$$X_{69} = 0$$

$$X_{64} = 0$$

$$X_{6-10} = 0$$

$$X_{65} = 0$$

$$X_{6-11} = 0$$

$$X_{66} = 1$$

Evaluando λ_7 :

$$X_{71} = 0$$

$$X_{77} = 0$$

$$X_{72} = 0$$

$$X_{78} = 1$$

$$X_{73} = 0$$

$$X_{79} = 0$$

$$X_{74} = 0$$

$$X_{7-10} = 0$$

$$X_{75} = 0$$

$$X_{7-11} = 0$$

$$X_{76} = 0$$

Evaluando λ_8 :

$$X_{81} = 0$$

$$X_{87} = 0$$

$$X_{82} = 0$$

$$X_{88} = 1$$

$$X_{83} = 0$$

$$X_{89} = 0$$

$$X_{84} = 0$$

$$X_{8-10} = 0$$

$$X_{85} = 0$$

$$X_{8-11} = 0$$

$$X_{86} = 0$$

Evaluando λ_9 :

$$X_{91} = 0$$

$$X_{97} = 0$$

$$X_{92} = 0$$

$$X_{98} = \frac{X_{9-10}(-K_{11})}{\lambda_9}$$

$$X_{93} = 0$$

$$X_{99} = 1$$

$$X_{94} = 0$$

$$X_{9-10} = \frac{X_{99}(-K_{14})}{\lambda_9}$$

$$X_{95} = 0$$

$$X_{9-11} = \frac{X_{99}K_{13} + X_{9-10}K_{14}}{\lambda_9}$$

$$X_{96} = 0$$

Evaluando λ_{10} :

$$X_{10-1} = 0$$

$$X_{10-7} = 0$$

$$X_{10-2} = 0$$

$$X_{10-8} = 0$$

$$X_{10-3} = 0$$

$$X_{10-9} = 0$$

$$X_{10-4} = 0$$

$$X_{10-10} = 0$$

$$X_{10-5} = 0$$

$$X_{10-11} = 0$$

$$X_{10-6} = 0$$

Evaluando λ_{11} :

$$X_{11-1} = 0$$

$$X_{11-7} = 0$$

$$X_{11-2} = 0$$

$$X_{11-8} = 0$$

$$X_{11-3} = 0$$

$$X_{11-9} = 0$$

$$X_{11-4} = 0$$

$$X_{11-10} = 0$$

$$X_{11-5} = 0$$

$$X_{11-11} = 1$$

$$X_{11-6} = 0$$

Ahora se construye la matriz, donde los valores X_{nm} se ubican según los subíndices n (columnas) y m (filas), obteniendo la siguiente matriz llamada "matriz T":

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_1}{K_4 + K_5 + K_{10} + \lambda_1} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_2}{K_6 + K_8 + \lambda_1} & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_3}{K_7 + K_9 + \lambda_1} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{12}K_{10}}{K_{12} + \lambda_1} & \frac{X_{22}K_{10}}{K_{12} + \lambda_2} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{12}K_4 + X_{13}K_6}{\lambda_1} & \frac{X_{22}K_4}{\lambda_2} & \frac{X_{33}K_6}{\lambda_3} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{12}K_5 + X_{14}K_7}{\lambda_1} & \frac{X_{22}K_5}{\lambda_2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{13}K_8 + X_{14}K_9 + X_{1-10}(-K_{11})}{\lambda_1} & \frac{X_{2-10}K_{11}}{-\lambda_2} & \frac{X_{33}K_8}{\lambda_3} & 0 & \frac{X_{5-10}(-K_{11})}{\lambda_5} & 0 & 1 & 1 & \frac{X_{9-10}(-K_{11})}{\lambda_9} & 0 & 0 \\ \frac{X_{15}K_{12}}{K_{13} + \lambda_1} & \frac{X_{25}K_{12}}{X_{13} + \lambda_2} & 0 & 0 & \frac{X_{55}K_{12}}{K_{13} + \lambda_5} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \frac{X_{17}K_{11} + X_{19}(-K_{14})}{\lambda_1} & \frac{X_{27}K_{11} - X_{29}K_{14}}{\lambda_2} & 0 & 0 & \frac{X_{59}(-K_{14})}{\lambda_5} & 0 & 0 & 0 & \frac{X_{99}(-K_{14})}{\lambda_9} & 0 & 0 \\ \frac{X_{19}K_{13} + X_{1-10}K_{14}}{\lambda_1} & \frac{X_{29}K_{13} + X_{2-10}K_{14}}{\lambda_2} & 0 & 0 & \frac{X_{59}K_{13} + K_{5-10}K_{14}}{\lambda_5} & 0 & 0 & 0 & \frac{X_{99}K_{13} + X_{9-10}K_{14}}{\lambda_9} & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Obtención de la matriz inversa (T^{-1}):

Para ello se empleó el método de Gauss-Jordan, pero por razones de espacio solo se mencionaran los pasos ejecutados en un orden numérico. Los valores F_n corresponden a las filas de la matriz T y los valores X_{-nm} son la inversa de la coordenada X_{nm} , por ejemplo si $X_{nm} = 3/2$; entonces, $X_{-nm} = 2/3$.

$$1) \quad \left[\left(\frac{F_2}{X_{12}} \right) - F_1 \right] \cdot X_{12}$$

$$2) \quad \left[\left(\frac{F_3}{X_{13}} \right) - F_1 \right] \cdot X_{13}$$

$$3) \quad \left[\left(\frac{F_4}{X_{14}} \right) - F_1 \right] \cdot X_{14}$$

$$4) \quad \left(\frac{F_5}{X_{15}} \right) - F_1$$

$$5) \quad \left\{ \left[\left(\frac{X_{15}}{X_{25}} \right) \cdot F_5 \right] - F_2 \right\} \cdot X_{25}$$

$$6) \quad \left(\frac{F_6}{X_{16}} \right) - F_1$$

$$7) \quad \left[\left(\frac{X_{16}}{X_{26}} \right) \cdot F_6 \right] - F_2$$

$$8) \quad \left\{ \left[\left(\frac{X_{26}}{X_{36}} \right) \cdot F_6 \right] - F_3 \right\} \cdot X_{36}$$

$$9) \quad F_8 - X_{-98}$$

$$10) \quad F_8 - F_9$$

$$11) \left[\frac{F_8}{(X_{18}X_{98})-X_{19}} \right] - F_1$$

$$12) \left[F_8 \cdot \frac{(X_{18}X_{98})-X_{19}}{(X_{28}X_{98})-X_{29}} \right] - F_2$$

$$13) \left[F_8 \cdot \frac{(X_{28}X_{98})-X_{29}}{(X_{38}X_{98})} \right] - F_3$$

$$14) \left[F_8 \cdot \frac{(X_{38}X_{98})}{(X_{58}X_{98})-X_{59}} \right] - F_4$$

$$15) \left[F_8 \cdot \frac{(X_{58}X_{98})-X_{59}}{(X_{98})} \right]$$

$$16) (F_9 \cdot X_{19}) - F_1$$

$$17) \left[\left(\frac{X_{19}}{X_{29}} \right) \cdot F_9 \right] - F_2$$

$$18) \left[\left(\frac{X_{29}}{X_{59}} \right) \cdot F_9 \right] - F_5$$

$$19) F_9 \cdot X_{59}$$

$$20) \left(\frac{F_{11}}{X_{1-11}} \right) - F_1$$

$$21) \left[\left(\frac{X_{1-11}}{X_{2-11}} \right) \cdot F_{11} \right] - F_2$$

$$22) \left[\begin{pmatrix} X_{2-11} \\ X_{5-11} \end{pmatrix} \cdot F_{11} \right] - F_5$$

$$23) \left[\begin{pmatrix} X_{5-11} \\ X_{9-11} \end{pmatrix} \cdot F_{11} \right] - F_9$$

$$24) F_{11} \cdot X_{9-11}$$

En este extremo, la matriz obtenida es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ X_{17} & X_{27} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ X_{1-10} & X_{2-10} & 0 & 0 & X_{5-10} & 0 & 0 & 0 & X_{9-10} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Lo cual se conoce como matriz triangular superior / Matriz singular de la cual matemáticamente no se puede obtener la matriz inversa. Este resultado matemático indica que existe algún error en el mecanismo propuesto por Murena en su estudio sobre bifenilos policlorados del año 2000 y que merita ser revisado ya que en los estudios químicos de cinéticas, este tipo de estudios matemáticos es empleado para la verificación de propuestas de mecanismos de reacción.

5.2. (2,3,4,5-Tetraclorobifenilo):

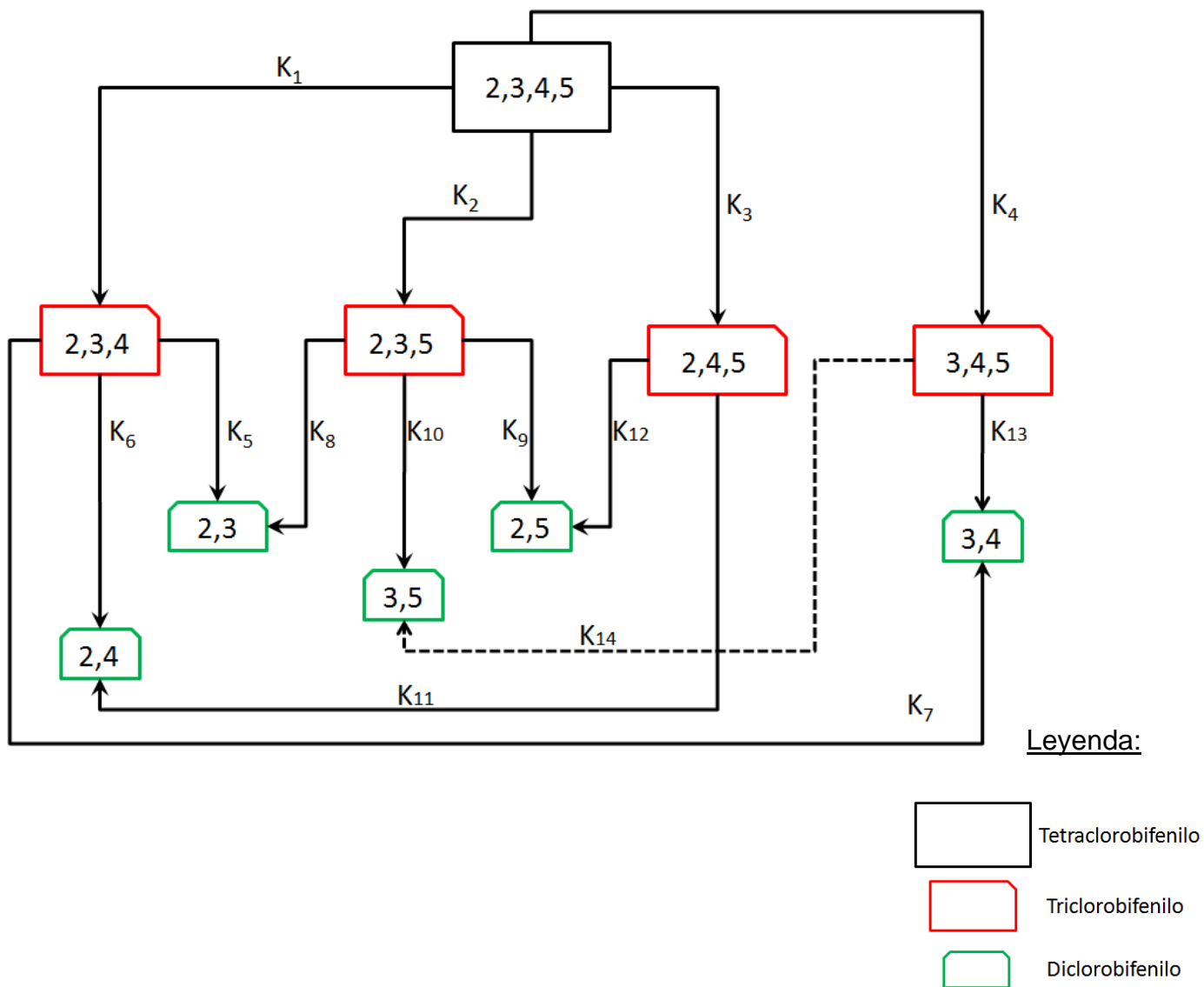


Figura 9. Esquema de intermediarios de reacción de la hidrodesclorinación del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo

Constantes de Velocidad: Datos obtenido del trabajo *“Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCB)”* por F. Murena, E. Schioppa. (2000):

Tabla 8. Valores de las constantes de velocidad para la reacción de hidrodeshlorinación del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo

	T=250°C	T=300°C
K ₁	13,7	75,9
K ₂	5,7	43,1
K ₃	6,7	50,4
K ₄	1,4	15,6
K ₅	17,9	281,1
K ⁶	4,0	40,0
K ⁷	0	65,4
K ⁸	24,1	224,5
K ⁹	2,9	175,2
K ₁₀	0	0
K ₁₁	15,4	74,2
K ₁₂	11,5	24,2
K ₁₃	31,7	509,5
K ₁₄	0	0

Nomenclatura:

$A = 2,3,4,5$

$D = 2,4,5$

$G = 2,3$

$K = 3,5$

$B = 2,3,4$

$E = 3,4,5$

$H = 2,5$

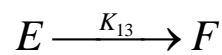
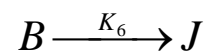
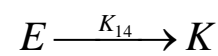
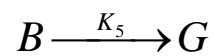
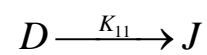
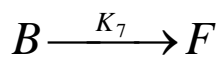
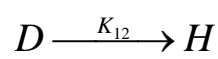
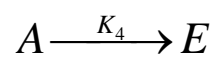
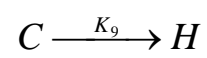
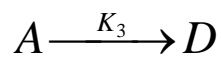
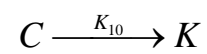
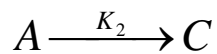
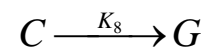
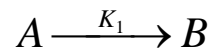
$C = 2,3,5$

$F = 3,4$

$J = 2,4$

Balance de Masa: $\alpha A = 0$; donde α = Matriz estequiométrica.

- Semireacciones:



Matriz Estequiométrica y balance de masa:

$$\begin{array}{c}
 r_1 \\
 r_2 \\
 r_3 \\
 r_4 \\
 r_5 \\
 r_6 \\
 r_7 \\
 r_8 \\
 r_9 \\
 r_{10} \\
 r_{11} \\
 r_{12} \\
 r_{13} \\
 r_{14}
 \end{array}
 \begin{pmatrix}
 A & B & C & D & E & F & G & H & J & K \\
 -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}
 \times
 \begin{pmatrix}
 A \\
 B \\
 C \\
 D \\
 E \\
 F \\
 G \\
 H \\
 J \\
 K
 \end{pmatrix}
 = 0$$

Se tienen 14 reacciones (r_n) y 10 especies por lo que es necesario aplicar combinaciones lineales para lograr alcanzar la condición de que “el número de especies debe ser mayor al número de reacciones”.

- Combinaciones lineales:

Las filas que pueden ser combinadas son:

- Filas 1,2, 3 y 4 (r_1^*)
- Filas 5, 6 y 7 (r_2^*)
- Filas 8, 9 y 10 (r_3^*)
- Filas 11 y 12 (r_4^*)
- Filas 13 y 14 (r_5^*)

Para lo cual resulta la siguiente matriz:

$$\begin{array}{l}
 r_1^* \\
 r_2^* \\
 r_3^* \\
 r_4^* \\
 r_5^*
 \end{array}
 \left(
 \begin{array}{cccccccccc}
 -1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1
 \end{array}
 \right)$$

Siendo ahora 10 especies y 5 reacciones.

Expresiones de las leyes de Velocidad:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = (-K_1 - K_2 - K_3 - K_4) \cdot C_A$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = K_1 \cdot C_A + (-K_7 - K_6 - K_5) \cdot C_B$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = K_2 \cdot C_A + (-K_8 - K_{10} - K_9) \cdot C_C$$

$$\frac{\partial C_D}{\partial t} = K_3 \cdot C_A + (-K_{12} - K_{11}) \cdot C_D$$

$$\frac{\partial C_E}{\partial t} = K_4 \cdot C_A + (-K_{13} - K_{14}) \cdot C_E$$

$$\frac{\partial C_F}{\partial t} = K_7 \cdot C_B + K_{13} \cdot C_E$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = K_5 \cdot C_B + K_8 \cdot C_C$$

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = K_9 \cdot C_C + K_{12} \cdot C_D$$

$$\frac{\partial C_J}{\partial t} = K_6 \cdot C_B + K_{11} \cdot C_D$$

$$\frac{\partial C_K}{\partial t} = K_{10} \cdot C_C + K_{14} \cdot C_E$$

- **Matriz de constantes de velocidad (MK):**

$$\text{MK} = \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \\ C_E \\ C_F \\ C_G \\ C_H \\ C_J \\ C_K \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -K_1 - K_2 - K_3 - K_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_1 & -K_7 - K_6 - K_5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_2 & 0 & -K_8 - K_{10} - K_9 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_3 & 0 & 0 & -K_{12} - K_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_4 & 0 & 0 & 0 & -K_{13} - K_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_7 & 0 & 0 & -K_{13} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_5 & K_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_9 & K_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_6 & 0 & K_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{10} & 0 & K_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \\ C_E \\ C_F \\ C_G \\ C_H \\ C_J \\ C_K \end{pmatrix}$$

- **Cálculo de autovalores y autovectores:** Para ello se resta un valor λ a los valores que integran la diagonal de la matriz de constantes de velocidad (MK) y se obtiene la matriz MKA:

$$MKA = \begin{pmatrix} -K_1 - K_2 - K_3 - K_4 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_1 & -K_7 - K_6 - K_5 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_2 & 0 & -K_8 - K_{10} - K_9 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_3 & 0 & 0 & -K_{12} - K_{11} - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_4 & 0 & 0 & 0 & -K_{13} - K_{14} - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_7 & 0 & 0 & -K_{13} & -\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_5 & K_8 & 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_9 & K_{12} & 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_6 & 0 & K_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_{10} & 0 & K_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix}$$

• **Autovalores:** El *polinomio característico* de la matriz MKA es $p_{MKA}(\lambda) = \det(MKA - I\lambda)$; siendo I la matriz identidad.

$$\det(MKA - I\lambda) = (-K_1 - K_2 - K_3 - K_4 - \lambda)(-K_7 - K_6 - K_5 - \lambda)(-K_8 - K_{10} - K_9 - \lambda)(-K_{12} - K_{11} - \lambda)(-K_{13} - K_{14} - \lambda)(-\lambda)(-\lambda)(-\lambda)(-\lambda) = 0$$

Las raíces del polinomio característico (autovalores) son:

$$\lambda_1 = -K_1 - K_2 - K_3 - K_4$$

$$\lambda_4 = -K_{12} - K_{11}$$

$$\lambda_7 = 0$$

$$\lambda_{10} = 0$$

$$\lambda_2 = -K_7 - K_6 - K_5$$

$$\lambda_5 = -K_{13} - K_{14}$$

$$\lambda_8 = 0$$

$$\lambda_3 = -K_8 - K_{10} - K_9$$

$$\lambda_6 = 0$$

$$\lambda_9 = 0$$

• **Autovectores:** Para ello evaluamos cada autovalor en la matriz MKA y se resuelve el sistema de ecuaciones correspondiente; un sistema de ecuaciones general se muestra en la página siguiente:

$$\begin{pmatrix} X_{n1} \\ X_{n2} \\ X_{n3} \\ X_{n4} \\ X_{n5} \\ X_{n6} \\ X_{n7} \\ X_{n8} \\ X_{n10} \\ X_{n11} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} -K_1 - K_2 - K_3 - K_4 - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_1 & -K_7 - K_6 - K_5 - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_2 & 0 & -K_8 - K_{10} - K_9 - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_3 & 0 & 0 & -K_{12} - K_{11} - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_4 & 0 & 0 & 0 & 0 & -K_{13} - K_{14} - \lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_7 & 0 & 0 & 0 & -K_{13} & -\lambda_n & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K_5 & K_8 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda_n & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & K_9 & K_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda_n & 0 & 0 \\ 0 & K_6 & 0 & K_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda_n & 0 \\ 0 & 0 & K_{10} & 0 & 0 & K_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\lambda_n \end{pmatrix}$$

Sistema de ecuaciones para el cálculo de los autovectores:

$$X_{n1}(-K_1 - K_2 - K_3 - K_4 - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_1 + X_{n2}(-K_7 - K_6 - K_5 - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_2 + X_{n3}(-K_8 - K_{10} - K_9 - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_3 + X_{n4}(-K_{12} - K_{11} - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n1}K_4 + X_{n5}(-K_{13} - K_{14} - \lambda_n) = 0$$

$$X_{n2}K_7 + X_{n5}K_{13} + X_{n6}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n2}K_5 + X_{n3}K_8 + X_{n7}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n3}K_9 + X_{n4}K_{12} + X_{n8}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n2}K_6 + X_{n4}K_{11} + X_{n9}(-\lambda_n) = 0$$

$$X_{n3}K_{10} + X_{n5}K_{14} + X_{n-10}(-\lambda_n) = 0$$

Los autovectores obtenidos son:

Evaluando λ_1 :

$$X_{11} = 1$$

$$X_{12} = \frac{X_{11}K_1}{K_7 + K_6 + K_5 + \lambda_1}$$

$$X_{13} = \frac{X_{11}K_2}{K_8 + K_{10} + K_9 + \lambda_1}$$

$$X_{16} = \frac{X_{12}K_7 + X_{15}K_{13}}{\lambda_1}$$

$$X_{17} = \frac{X_{12}K_5 + X_{13}K_8}{\lambda_1}$$

$$X_{18} = \frac{X_{13}K_9 + X_{14}K_{12}}{\lambda_1}$$

$$X_{14} = \frac{X_{11}K_3}{K_{12} + K_{11} + \lambda_1}$$

$$X_{19} = \frac{X_{12}K_6 + X_{14}K_{11}}{\lambda_1}$$

$$X_{15} = \frac{X_{11}K_4}{K_{13} + K_{14} + \lambda_1}$$

$$X_{1-10} = \frac{X_{13}K_{10} + X_{15}K_{14}}{\lambda_1}$$

Evaluando λ_2 :

$$X_{21} = 0$$

$$X_{26} = \frac{X_{22}K_7}{\lambda_2}$$

$$X_{22} = 1$$

$$X_{27} = \frac{X_{22}K_5}{\lambda_2}$$

$$X_{23} = 0$$

$$X_{28} = 0$$

$$X_{24} = 0$$

$$X_{29} = \frac{X_{22}K_6}{\lambda_2}$$

$$X_{25} = 0$$

$$X_{2-10} = 0$$

Evaluando λ_3 :

$$X_{31} = 0$$

$$X_{36} = 0$$

$$X_{32} = 0$$

$$X_{37} = \frac{X_{33}K_8}{\lambda_3}$$

$$X_{33} = 1$$

$$X_{38} = \frac{X_{33}K_9}{\lambda_3}$$

$$X_{34} = 0$$

$$X_{39} = 0$$

$$X_{35} = 0$$

$$X_{3-10} = \frac{X_{33}K_{10}}{\lambda_3}$$

Evaluando λ_4 :

$$X_{41} = 0$$

$$X_{46} = 0$$

$$X_{42} = 0$$

$$X_{47} = 0$$

$$X_{43} = 0$$

$$X_{48} = \frac{X_{44}K_{12}}{\lambda_4}$$

$$X_{44} = 1$$

$$X_{49} = \frac{X_{44}K_{11}}{\lambda_4}$$

$$X_{45} = 0$$

$$X_{4-10} = 0$$

Evaluando λ_5 :

$$X_{51} = 0$$

$$X_{56} = \frac{X_{55}K_{13}}{\lambda_5}$$

$$X_{52} = 0$$

$$X_{57} = 0$$

$$X_{53} = 0$$

$$X_{58} = 0$$

$$X_{54} = 0$$

$$X_{59} = 0$$

$$X_{55} = 1$$

$$X_{5-10} = \frac{X_{55}K_{11}}{\lambda_5}$$

Evaluando λ_6 :

$$X_{61} = 0$$

$$X_{66} = 1$$

$$X_{62} = 0$$

$$X_{67} = 0$$

$$X_{63} = 0$$

$$X_{68} = 0$$

$$X_{64} = 0$$

$$X_{69} = 0$$

$$X_{65} = 0$$

$$X_{6-10} = 0$$

Evaluando λ_7 :

$$X_{71} = 0$$

$$X_{76} = 0$$

$$X_{72} = 0$$

$$X_{77} = 1$$

$$X_{73} = 0$$

$$X_{78} = 0$$

$$X_{74} = 0$$

$$X_{79} = 0$$

$$X_{75} = 0$$

$$X_{7-10} = 0$$

Evaluando λ_8 :

$$X_{81} = 0$$

$$X_{86} = 0$$

$$X_{82} = 0$$

$$X_{87} = 0$$

$$X_{83} = 0$$

$$X_{88} = 1$$

$$X_{84} = 0$$

$$X_{89} = 0$$

$$X_{85} = 0$$

$$X_{8-10} = 0$$

Evaluando λ_9 :

$$X_{91} = 0$$

$$X_{96} = 0$$

$$X_{92} = 0$$

$$X_{97} = 0$$

$$X_{93} = 0$$

$$X_{98} = 0$$

$$X_{94} = 0$$

$$X_{99} = 1$$

$$X_{95} = 0$$

$$X_{9-10} = 0$$

Evaluando λ_{10} :

$$X_{10-1} = 0$$

$$X_{10-6} = 0$$

$$X_{10-2} = 0$$

$$X_{10-7} = 0$$

$$X_{10-3} = 0$$

$$X_{10-8} = 0$$

$$X_{10-4} = 0$$

$$X_{10-9} = 0$$

$$X_{10-5} = 0$$

$$X_{10-10} = 1$$

Ahora se construye la matriz, donde los valores X_{nm} se ubican según los subíndices n (columnas) y m (filas), obteniendo la siguiente matriz a la que se llamará matriz T:

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_1}{K_7 + K_6 + K_5 + \lambda_1} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_2}{K_8 + K_{10} + K_9 + \lambda_1} & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_3}{K_{12} + K_{11} + \lambda_1} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{11}K_4}{K_{13} + K_{14} + \lambda_1} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{12}K_7 + X_{15}K_{13}}{\lambda_1} & \frac{X_{22}K_7}{\lambda_2} & 0 & 0 & \frac{X_{55}K_{13}}{\lambda_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{12}K_5 + X_{13}K_8}{\lambda_1} & \frac{X_{22}K_5}{\lambda_2} & \frac{X_{33}K_8}{\lambda_3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{X_{13}K_9 + X_{14}K_{12}}{\lambda_1} & 0 & \frac{X_{33}K_9}{\lambda_3} & \frac{X_{44}K_{12}}{\lambda_4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \frac{X_{12}K_6 + X_{14}K_{11}}{\lambda_1} & \frac{X_{22}K_6}{\lambda_2} & 0 & \frac{X_{44}K_{11}}{\lambda_4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \frac{X_{13}K_{10} + X_{15}K_{14}}{\lambda_1} & 0 & \frac{X_{33}K_{10}}{\lambda_3} & 0 & \frac{X_{55}K_{11}}{\lambda_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Obtención de la matriz inversa (T^{-1}):

- 1) $\left(\frac{F_2}{X_{12}}\right) \cdot F_1$
- 2) $F_1 \cdot X_{12}$
- 3) $\left[\left(\frac{F_3}{X_{13}}\right) \cdot F_1\right] \cdot X_{13}$
- 4) $\left[\left(\frac{F_4}{X_{14}}\right) \cdot F_1\right] \cdot X_{14}$
- 5) $\left[\left(\frac{F_5}{X_{15}}\right) \cdot F_1\right] \cdot X_{15}$
- 6) $\left(\frac{F_6}{X_{16}}\right) \cdot F_1$
- 7) $\left[\left(\frac{X_{16}}{X_{26}}\right) \cdot F_6\right] \cdot F_2$
- 8) $\left\{\left[\left(\frac{X_{26}}{X_{56}}\right) \cdot F_6\right] \cdot F_5\right\} \cdot X_{56}$
- 9) $\left(\frac{F_7}{X_{17}}\right) \cdot F_1$
- 10) $\left[\left(\frac{X_{17}}{X_{27}}\right) \cdot F_7\right] \cdot F_2$
- 11) $\left\{\left[\left(\frac{X_{27}}{X_{37}}\right) \cdot F_7\right] \cdot F_3\right\} \cdot X_{37}$
- 12) $\left(\frac{F_8}{X_{18}}\right) \cdot F_1$

$$13) \left[\left(\frac{X_{18}}{X_{38}} \right) \cdot F_8 \right] - F_3$$

14)

$$15) \left\{ \left[\left(\frac{X_{38}}{X_{48}} \right) \cdot F_8 \right] - F_4 \right\} \cdot X_{48}$$

$$16) \left(\frac{F_9}{X_{19}} \right) - F_1$$

$$17) \left[\left(\frac{X_{19}}{X_{29}} \right) \cdot F_9 \right] - F_2$$

$$18) \left\{ \left[\left(\frac{X_{29}}{X_{49}} \right) \cdot F_9 \right] - F_4 \right\} \cdot X_{49}$$

$$19) \left(\frac{F_{10}}{X_{1-10}} \right) - F_1$$

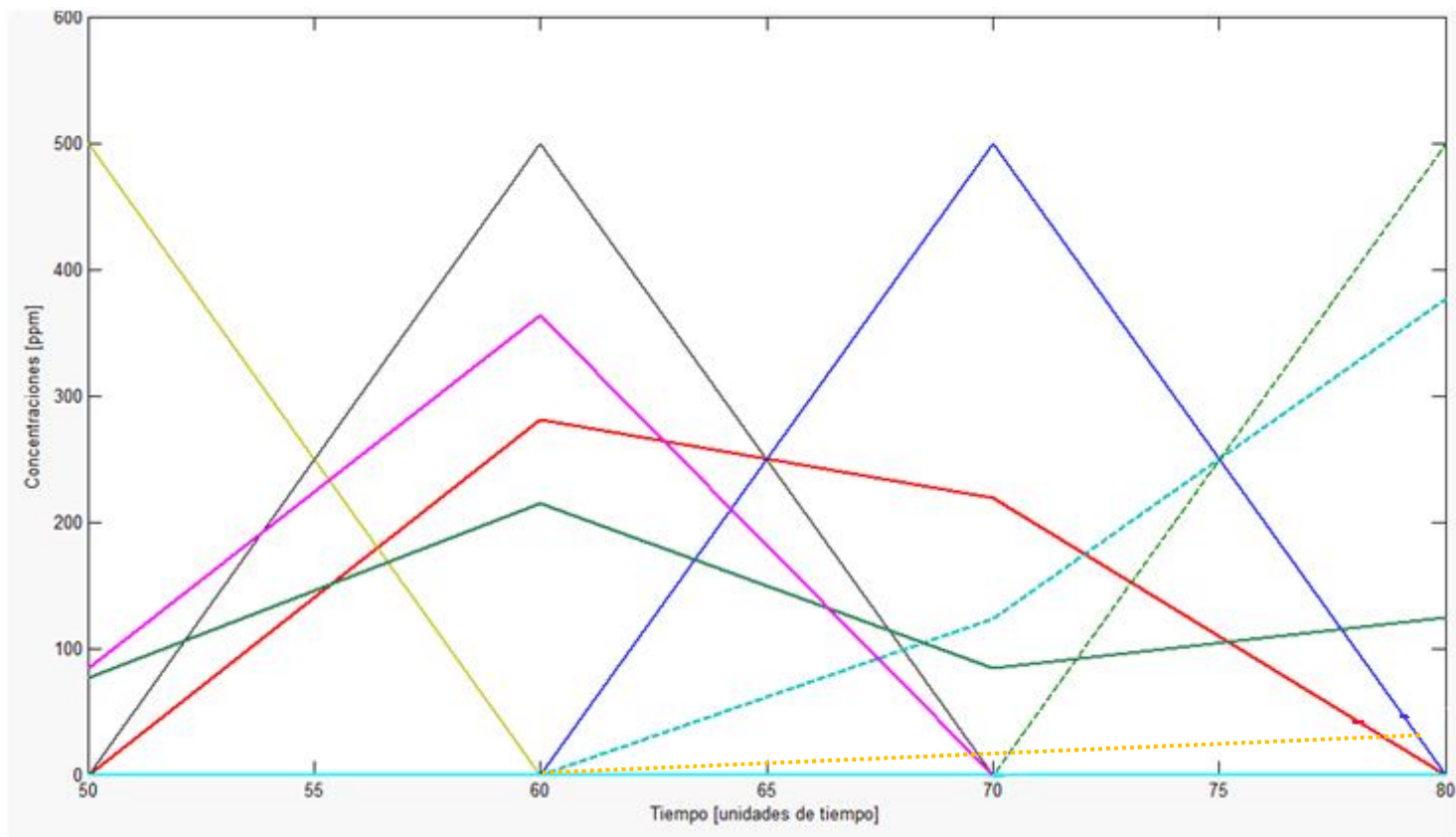
$$20) \left[\left(\frac{X_{1-10}}{X_{3-10}} \right) \cdot F_{10} \right] - F_3$$

$$21) \left\{ \left[\left(\frac{X_{3-10}}{X_{5-10}} \right) \cdot F_{10} \right] - F_5 \right\} \cdot X_{5-10}$$

Matriz Inversa (T^{-1}):

$$T^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{12} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{13} & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{14} & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{15} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ (X_{15} X_{56}) + (X_{12} X_{26}) - X_{16} & -X_{26} & 0 & 0 & -X_{56} & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{17} + (X_{12} X_{27}) + (X_{13} X_{37}) & -X_{27} & -X_{37} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{18} + (X_{13} X_{38}) + (X_{14} X_{48}) & 0 & -X_{38} & -X_{48} & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -X_{19} + (X_{12} X_{29}) + (X_{14} X_{49}) & -X_{29} & 0 & -X_{49} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ -X_{1-10} + (X_{13} X_{3-10}) + (X_{15} X_{5-10}) & 0 & -X_{3-10} & 0 & -X_{5-10} & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Una vez insertados todos estos datos al software matemático Matlab, se procedió a realizar la programación correspondiente (Anexo A) obteniéndose la siguiente gráfica:



LEYENDA: Especies del proceso de hidrodesclorinación del 2,3,4,5-Tetraclorobifenilo bajo la nomenclatura expresada en el punto 5.2.2.

A		B		C		D		E	
F		G		H		J		K	

Figura 10. Variación de la concentración de los intermediarios de reacción para la hidrodesclorinación del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo en función del tiempo.

Como se puede apreciar, en la figura 10, la variación de las concentraciones en el tiempo de las diferentes especies, va acorde con las tendencias generales que se esperan para este tipo de reacción, basándose en el esquema de intermediarios de reacción de la hidrodeshlorinación del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo (figura 9). Se observa un descenso en la concentración de la especie A (tetracloro) dado que es esta la especie inicial que da origen a las especies B, C, D y E y son las 4 líneas ascendentes que se ven en el inicio del eje de coordenadas. Estas líneas poseen distintas pendientes, ya que las constantes de velocidad que están vinculadas con su formación y por ende con las concentraciones en el tiempo, para las mencionadas especies son diferentes; siendo la de la especie B (K_1) la de mayor magnitud, seguidamente en orden descendente en magnitud la de la constante que origina la especie D (K_3), la especie C (K_2) y por último la especie E (K_4).

La línea que corresponde a la especie K permanece constante en el tiempo en el valor cero de concentración, ya que como se puede verificar en la tabla 8, los valores de las constantes de velocidad reportados para dar origen a esta especie (K_{10} y K_{14}) en la bibliografía valen cero, es decir esta especie no es originada durante el curso de la reacción.

La especie G, muestra una variación ascendente (línea de trazos azules) en el tiempo ya que es originada simultáneamente por las especies B y C (K_5 y K_8 respectivamente) lo cual induce una reducción en las concentraciones de estas y que se evidencia con cambios de pendientes negativos al momento que la especie G es originada.

La concentración de la especie J (línea de trazos naranja) posee un crecimiento poco pronunciado respecto al resto del sistema ya que, su producción es competitiva con la especie G y F en donde la constante de velocidad K_5 es mayor en magnitud que la constante K_6 , favoreciendo la producción de la especie G.

Este retraso en la producción de especies por efectos competitivos también es evidenciado en la especie H (línea de trazos verde) que tiene la misma competencia que la especie J pero en este caso el reactivo de origen es la especie C a través de K_8 y desde el punto de vista de las magnitudes de las constantes de velocidad $K_8 > K_9$.

Empleando la herramienta matemática Matlab, se procedió a estimar la dispersión que existe entre los valores de concentración calculados por dicha herramienta y que conforman los puntos de la figura 10 (anexo B). Una representación grafica de esto se muestra a continuación:

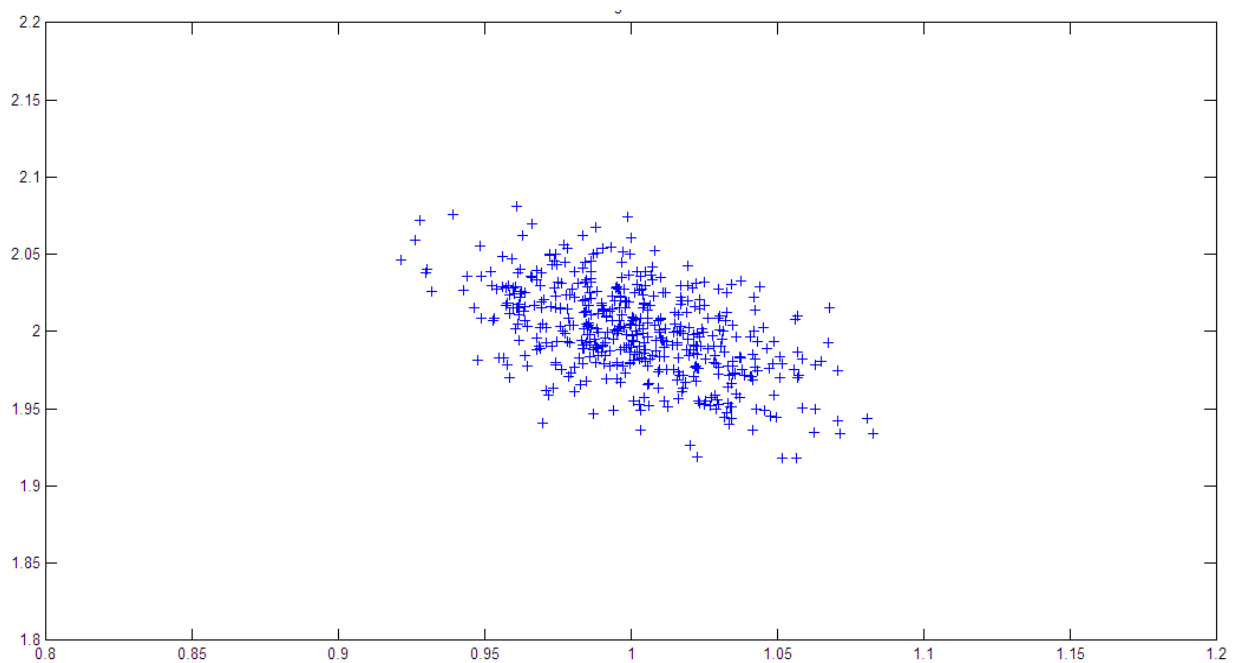


Figura 11. Dispersión de los valores de concentración calculados con herramienta Matlab.

Como se puede ver en la figura 11, la agrupación de los puntos indica la baja dispersión que existe entre ellos lo que certifica que los valores de concentración calculados con la herramienta matemática son bastante cercanos a los valores reales, sin hablar de exactitud por no conocer los mismos.

Al realizar la programación en Matlab empleando todos los datos referidos al modelaje del reactor (Anexo C) se obtuvo que si se desea llevar a cabo una reacción de hidrodeshlorinación a escala de laboratorio se requiere un reactor de 20mL para una concentración máxima de 500ppm del compuesto clorado estudiado. Además este sistema tendrá una reactividad de 0.45799 moléculas de BPC/h siendo estos dos valores calculados los resultados principales del presente trabajo de investigación.

CONCLUSIONES

- 1) El volumen del reactor flujo pistón para realizar un tratamiento de hidrosclorinación catalítica debe ser de 20mL para una concentración de 500ppm de PCB.
- 2) El mecanismo de hidrosclorinación catalítica propuesto por *Murena F.* en su artículo titulado *Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (2000)* para la especie 2,4,4',6-Tetraclorobifenilo debe ser revisado ya que el presente estudio indica que este mecanismo no es correcto.
- 3) La herramienta matemática Matlab permite realizar cálculos complejos sin utilizar ningún tipo de aproximaciones en comparación con los métodos manuales. Ejemplo de esto es cuando se emplea la aproximación del estado estacionario para calcular la concentración de los compuestos químicos en el tiempo.
- 4) La reactividad de la hidrosclorinación para el 2,3,4,5-tetraclorobifenilo a las condiciones de estudio es 0.45799 moléculas de BPC/h siendo este, un valor que posee una proporcionalidad inversa con el tiempo de retención, lo que a su vez se traduce a menores costos de procesamiento cuanto más alto sea la reactividad. Es necesario realizar un estudio comparativo para apreciar la factibilidad del presente método.

RECOMENDACIONES

- 1) Realizar el cálculo del volumen del reactor empleando aproximaciones matemáticas y compararlo con el valor calculado en este trabajo y así poder evaluar la factibilidad del método sin aproximaciones.
- 2) Efectuar el cálculo del volumen de reactor empleando otro software matemático como por ejemplo *Mathematicas* y ver si existe alguna discrepancia entre los resultados obtenidos.
- 3) Una vez corregido el mecanismo de reacción del 2,4,4',6-Tetraclorobifenilo, determinar el volumen de reactor para efectos comparativos.
- 4) Determinar la reactividad de la desclorinación de bifenilos policlorados aplicando métodos diferentes al hidrotreamiento catalítico y estudiar la mejor alternativa de tratamiento.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Secretaría de medio Ambiente y Recursos Naturales. MÉXICO. Gestión Ambiental. Materiales y Actividades Riesgosas. Residuos Peligrosos. (2007)

http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/residuos peligrosos/PCB/inf_tecnica.pdf (Pagina Consultada en Febrero del 2009).

[2] Subsecretaria de Ecología de la Provincia La Pampa. ARGENTINA.

<http://www.ecologialapampa.gov.ar/PCB/Default.html> (Página Consultada en Febrero del 2009).

[3] Environmental Research Foundation. “Cómo Llegamos Aquí”. Parte 1: La Historia De Los Bifenilos Policlorados (PCB). (1993).

<http://www.rachel.org/es/node/5293> (Pagina Consultada En Febrero del 2009).

[4] Mackay D., Shiu W.Y. and Ma K.C. (1992): Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume I+II. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, FL, USA

[5] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Evaluación de la contaminación del suelo. Manual de Referencia. Apéndice 4. (2000).

[6] Dr. Fiedler, Heidi. Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Uses and Environmental Releases (2002).

[7] Bender RP, Lehmler HJ, Robertson LW, Ludewig G and Osheroof N. "Polychlorinated biphenyl quinone metabolites poison human topoisomerase IIalpha: altering enzyme function by blocking the N-terminal protein gate". Departamento de Bioquímica, Universidad de Vanderbilt, Escuela de Medicina, Nashville, Tennessee 37232-0146, USA.

[8] Schinitman, Norberto. Prevención de la Exposición a PCBs, Dioxinas y Furanos (2004).

[9] *Kinetic analysis of catalytic hydrodechlorination process of polychlorinated biphenyls (PCB)*. F. Murena, E. Schioppa. (2000)

[10] *A kinetic treatment of the gas phase hydrodechlorination of chlorobenzene over nickel/silica: beyond conventional kinetics*. A Mark A. Keane; and Dmitry Yu. Murzin (2001).

[11] *Catalytic dechlorination kinetics of p-dichlorobenzene over Pd/Fe catalysts*. Xinhua Xu, Hongyi Zhou, Ping He y Dahui Wang (2004).

[12] *Catalytic hydrodechlorination of decacholorobiphenyl*. F Murena y F. Gioia. (2002).

[13] *C-X bond reactivity in the catalytic hydrodehalogenation of haloarenes over unsupported and silica supported Ni*. K.V Murthy, Patricia M. Patterson y Mark A. (2004)

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Estructura Genérica de los Bifenilos Policlorados (PCB).8
Estructura de la molécula de 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-P-dioxina (Dioxina).	19
Estructura de la molécula de 2,3,7,8 tetraclorodibenzofurano (Furano).	20
Reacción de Hidrodesclorinación catalítica.	22
Representación del balance de fuerzas en la superficie y en el interior de un sólido.	31
Pasos involucrados en una reacción superficial.	34
Reactor en Flujo Pisto.	41
Esquema de intermediarios de reacción de la reacción de hidrodesclorinación del 2,4,4'6-Tetraclorobifenilo.	46
Esquema de intermediarios de reacción de la reacción de hidrodesclorinación del 2,3,4,5-Tetraclorobifenilo.	66
Variación e la concentración de los intermediarios de reacción para la hidrodesclorinación del 2,3,4,5-Tetraclorobifenilo.	85
Dispersión de los valores de concentración calculados con la herramienta Matlab.	87

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Solubilidad de algunos PCB en agua.	11
Masa molecular, nombres, números de isómeros y numero IUPAC de algunos Bifenilos Policlorados.	14
Relación entre los tipos de sólidos y su actividad catalítica.	28
Distinción entre los procesos de quimisorción y fisorción.	32
Datos cinéticos de la reacción de hidrodeshlorinación de 2,3,4,5 y ,2,4,4',6 tetraclorobifenilos.	35
Parámetros para el modelado del reactor PFR.	45
Valores de las constantes de velocidad para la reacción de hidrodeshlorinación del 2,4,4',6-Tetraclorobifenilo.	47
Valores de las constantes de velocidad para la reacción de hidrodeshlorinación del 2,3,4,5-Tetraclorobifenilo.	67

ANEXOS

Todos estos programas deber estar abiertos simultáneamente para que puedan funcionar:

A. Programación de Matlab para la determinación de las concentraciones exactas en el tiempo para el 2,3,4,5-tetraclorobifenilo a 300°C:

```
format long
'Tiempo'
t=100
'Concentracion Inicial en ppm'
Cinicial=500
'Definicion de Constantes de Velocidad-T=300°C- 2,3,4,5-Tetraclorobifenilo'
k1=75.9
k2=43.1
k3=50.4
k4=15.6
k5=281.1
k6=40.0
k7=65.4
k8=224.5
k9=175.2
k10=0
k11=74.2
k12=24.2
k13=509.5
k14=0
'Definicion de las columnas de la matriz T'
L1=-k1-k2-k3-k4
x11=1
x12=(x11*k1)/(k7+k6+k5+L1)
x13=(x11*k2)/(k8+k9+k10+L1)
x14=(x11*k3)/(k12+k11+L1)
x15=(x11*k4)/(k13+k14+L1)
x16=((x12*k7)+(x15*k13))/(L1)
x17=((x12*k5)+(x13*k8))/L1
x18=((x13*k9)+(x14*k12))/L1
x19=((x12*k6)+(x14*k11))/L1
x110=((x13*k10)+(x15*k14))/L1
L2=-k7-k6-k5
```

x21=0
x22=1
x23=0
x24=0
x25=0
x26=(x22*k7)/L2
x27=(x22*k5)/L2
x28=0
x29=(x22*k6)/L2
x210=0
L3=-k8-k10-k9
x31=0
x32=0
x33=1
x34=0
x35=0
x36=0
x37=(x33*k8)/L3
x38=(x33*k9)/L3
x39=0
x310=(x33*k10)/L3
L4=-k12-k11
x41=0
x42=0
x43=0
x44=1
x45=0
x46=0
x47=0
x48=(x44*k12)/L4
x49=(x44*k11)/L4
x410=0
L5=-k13-k14
x51=0
x52=0
x53=0
x54=0
x55=1
x56=(x55*k13)/L5
x57=0
x58=0
x59=0
x510=(x55*k11)/L5
L6=0
x61=0
x62=0
x63=0
x64=0
x65=0
x66=1
x67=0
x68=0

x69=0
x610=0
L7=0
x71=0
x72=0
x73=0
x74=0
x75=0
x76=0
x77=1
x78=0
x79=0
x710=0
L8=0
x81=0
x82=0
x83=0
x84=0
x85=0
x86=0
x87=0
x88=1
x89=0
x810=0
L9=0
x91=0
x92=0
x93=0
x94=0
x95=0
x96=0
x97=0
x98=0
x99=1
x910=0
L10=0
x101=0
x102=0
x103=0
x104=0
x105=0
x106=0
x107=0
x108=0
x109=0
x1010=1

'Matriz T del 2,3,4,5-Tetraclorobifenilo'

T=[x11 x21 x31 x41 x51 x61 x71 x81 x91 x101; x12 x22 x32 x42 x52 x62 x72 x82
x92 x102; x13 x23 x33 x43 x53 x63 x73 x83 x93 x103; x14 x24 x34 x44 x54 x64
x74 x84 x94 x104; x15 x25 x35 x45 x55 x65 x75 x85 x95 x105; x16 x26 x36 x46
x56 x66 x76 x86 x96 x106; x17 x27 x37 x47 x57 x67 x77 x87 x97 x107; x18 x28

```
x38 x48 x58 x68 x78 x88 x98 x108; x19 x29 x39 x49 x59 x69 x79 x89 x99 x109;
x110 x210 x310 x410 x510 x610 x710 x810 x910 x1010]
```

```
'Definicion de elementos de la matrix inversa'
```

```
y11=1
y21=0
y31=0
y41=0
y51=0
y61=0
y71=0
y81=0
y91=0
y101=0
y12=-x12
y22=1
y32=0
y42=0
y52=0
y62=0
y72=0
y82=0
y92=0
y102=0
y13=-x13
y23=0
y33=1
y43=0
y53=0
y63=0
y73=0
y83=0
y93=0
y103=0
y14=-x14
y24=0
y34=0
y44=1
y54=0
y64=0
y74=0
y84=0
y94=0
y104=0
y15=-x15
y25=0
y35=0
y45=0
y55=1
y65=0
y75=0
y85=0
y95=0
```

```
y105=0
y16=(x15*x56)+(x12*x26)-x16
y26=-x26
y36=0
y46=0
y56=-x56
y66=1
y76=0
y86=0
y96=0
y106=0
y17=(x13*x37)+(x12*x27)-x17
y27=-x27
y37=-x37
y47=0
y57=0
y67=0
y77=1
y87=0
y97=0
y107=0
y18=(-x18)+(x13*x38)+(x14*x48)
y28=0
y38=-x38
y48=-x48
y58=0
y68=0
y78=0
y88=1
y98=0
y108=0
y19=(x12*x29)+(x14*x49)+(-x19)
y29=-x29
y39=0
y49=-x49
y59=0
y69=0
y79=0
y89=0
y99=1
y109=0
y110=(x13*x310)+(x15*x510)+(-x110)
y210=0
y310=-x310
y410=0
y510=-x510
y610=0
y710=0
y810=0
y910=0
y1010=1
'Matrix inversa del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo'
```

```

Tinv=[y11 y21 y31 y41 y51 y61 y71 y81 y91 y101; y12 y22 y32 y42 y52 y62 y72
y82 y92 y102; y13 y23 y33 y43 y53 y63 y73 y83 y93 y103; y14 y24 y34 y44 y54
y64 y74 y84 y94 y104; y15 y25 y35 y45 y55 y65 y75 y85 y95 y105; y16 y26 y36
y46 y56 y66 y76 y86 y96 y106; y17 y27 y37 y47 y57 y67 y77 y87 y97 y107; y18
y28 y38 y48 y58 y68 y78 y88 y98 y108; y19 y29 y39 y49 y59 y69 y79 y89 y99
y109; y110 y210 y310 y410 y510 y610 y710 y810 y910 y1010]
'Comprobación'
identidad=T*Tinv
Inversareal=inv(T)
'Matrix exponencial'
exponencial=[exp(t*L1) 0 0 0 0 0 0 0 0 0 ; 0 exp(L2*t) 0 0 0 0 0 0 0 0; 0 0
exp(L3*t) 0 0 0 0 0 0 0; 0 0 0 exp(L4*t) 0 0 0 0 0 0; 0 0 0 0 exp(L5*t) 0 0 0
0 0; 0 0 0 0 0 exp(L6*t) 0 0 0 0; 0 0 0 0 0 0 exp(L7*t) 0 0 0; 0 0 0 0 0 0 0
exp(L8*t) 0 0; 0 0 0 0 0 0 0 0 exp(L9*t) 0; 0 0 0 0 0 0 0 0 0 exp(L10*t)]
'FORMULA DE CONCENTRACION EN EL TIEMPO'
Calt tiempo=T*exponencial*Tinv*Cinicial
'Graficando'
t=0:10:90
plot(t,Calt tiempo);
xlabel('Tiempo [unidades de tiempo]'); ylabel('Concentraciones [ppm]')
axis([30, 100, 0, 600])
title('Variación de la concentración en función del tiempo para la
hidrodesclorinación del 2,3,4,5-tetraclorobifenilo a 300°C')

```

B. Cálculo de la dispersión:

```

stoi=[0 1 0 -1 -1 1; -1 1 1 -1 0 0; 1 0 -1 0 -1 1];
r=[1;2];
A=stoi(1:2,:);
R=A*r;
%
% colocamos seed para números aleatorios reproducibles
%
randn('seed',1)
%
%puntos de "dispersión"
%
npoints=500;
Rmeas = zeros (6, npoints);
for i=1:npoints
    Rmeas(:,i)=0.05*randn(6,1)+R;
end
rest=(inv(A*A')*A * Rmeas)';
save_precision=5;
plot (rest(:,1), rest(:,2), '+');
axis ([.8, 1.2, 1.8, 2.2]);
title ('Figura 1')

```

C. Parámetros del reactor:

```

% Br. Jorge Dominguez / Dr. Paulino J. Betancourt Figueroa

function f=diffreact(x)

global X

u=1:0.1:10;
Y=spline(X(:,1),X(:,2),u);

Z=diff(Y)./diff(u);

f=spline(u(1:end-1),Z,x)+(10-feval(@InvReact,x))/(10-x);

end

function f=InvReact(x)

global X

f=spline(X(:,1),X(:,2),x);

end

function [fillhandle,msg]=jbfill(xpoints,upper,lower,color,edge,add,transparenc
y)
%USO: [fillhandle,msg]=jbfill(xpoints,upper,lower,color,edge,add,transparency)

if nargin<7;transparency=.5;end %transparencia de .5
if nargin<6;add=1;end %agregar al grafico
if nargin<5;edge='k';end %color de borde negro
if nargin<4;color='b';end %por defecto el color es azul

if length(upper)==length(lower) && length(lower)==length(xpoints)
    msg='';
    filled=[upper,fliplr(lower)];
    xpoints=[xpoints,fliplr(xpoints)];
    if add
        hold on
    end
    fillhandle=fill(xpoints,filled,color);%grafica los datos

set(fillhandle,'EdgeColor',edge,'FaceAlpha',transparency,'EdgeAlpha',transpare
ncy);%coloca el color
    if add
        hold off
    end
end
% Dr. Paulino J. Betancourt

```

```

% Mejor Reactor

function f=zeroreact(x)

f(1)=feval(@InvReact,x(1))-feval(@InvReact,x(2));
f(2)=quadl(@InvReact,1,x(1))+quadl(@InvReact,x(1),x(2))-...
    feval(@InvReact,x(1))*(x(2)-x(1));

end

clc

global X

% Flujo volumétrico
v=0.045;

%Concentración de entrada CA0, concentración de salida CA
%tiempo espacial Tau en un microreactor en flujo continuo

CA0 = [2 5 6 6 11 14 16 24];

CA = [0.5 3 1 2 6 10 8 4];

Tau = [30 1 50 8 4 20 20 4];

chi=Tau./(CA0-CA)

X=sortrows([CA;chi]');

% volumen de un reactor flujo pistón

figure(1)
hold on

Y=fsolve(@zeroreact,[2 6])

V=feval(@InvReact,Y(1))*(10-1)*v

R=(10-Y(2))/(Y(2)-1)

VR=R*v

x=1:10;
a=feval(@InvReact,Y(1))*ones(1,10);
b=zeros(1,10);
[ph,msg]=jbfill(x,a,b,rand(1,3),rand(1,3),0,rand(1,1));

```



```
x=1:0.1:Y(1);
a=feval(@InvReact,1:0.1:Y(1));
b=feval(@InvReact,Y(1))*ones(1,12);
[ph,msg]=jbfill(x,a,b,rand(1,3),rand(1,3),0,rand(1,1));

x=Y(1):0.1:Y(2);
b=feval(@InvReact,Y(1):0.1:Y(2));
a=feval(@InvReact,Y(1))*ones(1,51);
[ph,msg]=jbfill(x,a,b,rand(1,3),rand(1,3),0,rand(1,1));
axis([0 10 0 10])

plot(X(:,1),X(:,2),'r*')
xlabel('CA')
ylabel('-1/rA')
plot(0.5:0.2:10,spline(X(:,1),X(:,2),0.5:0.2:10),'b')
```