

Figura 8.1: Diagrama de Ellingham. Reacciones en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$ con $\Delta G^0 > -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre TA y $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la figura 8.2 se muestran las reacciones cuyo $\Delta G^0 < -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Se puede observar el efecto termodinámico de la presencia de C en este sistema. Como ejemplo vale mencionar que las reacciones que conducen a la formación de SmCl_2 a partir del óxido en el capítulo 7 (7.2, 7.4 y 7.6) no son termodinámicamente favorecidas, mientras que las correspondientes a la formación de este producto a partir de aquél reactivo (8.4-8.12) lo son ahora.

Al igual que en el capítulo 7, la reacción con menor ΔG^0 es la ec. (7.21), sin embargo se debe mencionar que no necesariamente es la más favorecida, pues la formación de SmOCl por carbocloración de Sm_2O_3 (8.1, 8.2 y 8.3) posee menor ΔG^0 que la formación de $\text{SmCl}_2(s, l, g)$ por carbocloración de este óxido ec. (8.4-8.12) lo que nos puede indicar que serán los derivados de la carbocloración del oxiclورو o este producto en sí, los productos finales, aunque la (7.21) tenga el menor valor de ΔG^0 . (kJ.molCl_2^{-1})

8.2.2. Cálculos en equilibrio

La cantidad de reacciones involucradas en este sistema, la posibilidad de reacciones múltiples y con formación de compuestos intermedios y por otra parte el amplio rango de temperatura involucrado en este estudio, hace suponer que la este-

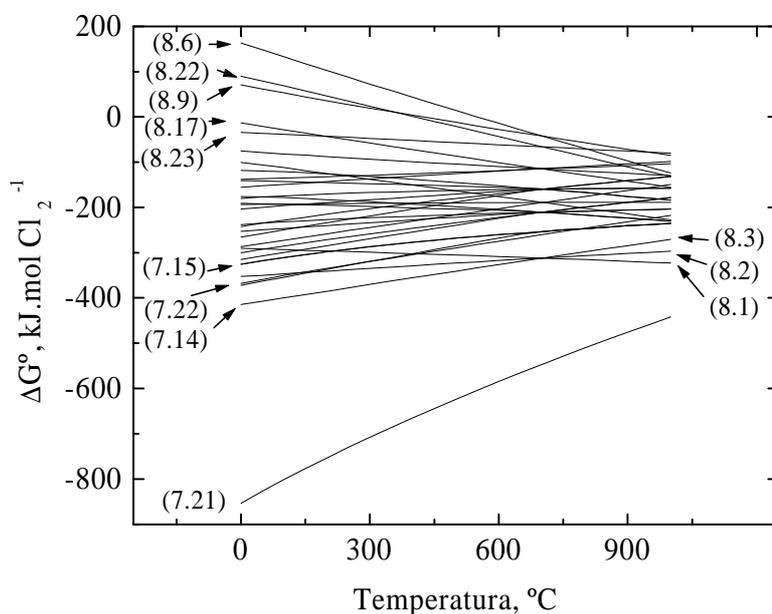


Figura 8.2: Diagrama de Ellingham. Reacciones en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$ con $\Delta G^0 < -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ entre TA y $950 \text{ }^\circ\text{C}$.

quiometría de la reacción o reacciones de carbocloración puede no ser única en todo el estudio.

Sin embargo, un análisis de los compuestos prevalecientes en el equilibrio en un rango de temperatura dado nos puede servir de aproximación a la estequiometría de la reacción.

En el rango de temperaturas de estudio ($200 \text{ }^\circ\text{C}$ - $950 \text{ }^\circ\text{C}$) pueden producirse SmOCl , SmCl_2 y SmCl_3 . Los cloruros pueden estar tanto en estado sólido como líquido, debido a que tienen sus puntos de fusión en $681 \text{ }^\circ\text{C}$ [55, 58] y $752 \text{ }^\circ\text{C}$ [55, 58], respectivamente. Como discutiéramos en la sección anterior, $\text{CO}(g)$, $\text{CO}_2(g)$ y $\text{O}_2(g)$ son especies que también pueden estar presentes en el equilibrio.

Los cálculos fueron hechos considerando $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{C}(s)$ en exceso estequiométrico sobre las cantidades iniciales de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$, en relación molar inicial $\text{Cl}_2(g)/\text{C}(s)/\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ igual a 4/4/1 para 5 cinco temperaturas representativas: $300 \text{ }^\circ\text{C}$, $550 \text{ }^\circ\text{C}$, $650 \text{ }^\circ\text{C}$, $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Un resumen de los resultados se muestra en el cuadro 8.1.

De la comparación de los valores obtenidos, puede verse que los productos de reacción predominantes en fase gaseosa son $\text{CO}(g)$ y $\text{CO}_2(g)$. En la fase condensada predominan $\text{SmCl}_3(s)$ y $\text{SmCl}_3(l)$. A estos se suman $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{C}(s)$ cuyas cantidades iniciales se hallaban en exceso estequiométrico sobre la cantidad de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$. Si en

Cuadro 8.1: Composición de fases en el equilibrio para cantidades de $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{C}(s)$ en exceso estequiométrico para una relación molar $\text{Cl}_2/\text{C}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ igual a 4/4/1.

Compuesto	300 °C	550 °C	650 °C	750 °C	950 °C
Fase condensada(mol)					
$\text{C}(s)$	2,499	2,364	2,015	1,454	1,031
$\text{SmCl}_3(s)$	1,934	1,409	1,084	1,000	1,000
$\text{SmCl}_2(s)$	—	—	—	—	—
$\text{SmOCl}(s)$	—	—	—	—	—
$\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$	—	—	—	—	—
$\text{SmCl}_3(l)$	0,065	0,509	0,916	0,999	0,999
$\text{SmCl}_2(l)$	—	—	—	—	—
Fase gaseosa (mol)					
$\text{CO}(g)$	0,001	0,271	0,968	2,090	2,937
$\text{CO}_2(g)$	1,449	1,364	1,015	0,455	0,031
$\text{Cl}_2(g)$	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
$\text{SmCl}_3(g)$	—	—	—	—	—
$\text{SmCl}_2(g)$	—	—	—	—	—
$\text{O}_2(g)$	—	—	—	—	—

una primera aproximación, suponemos que estos compuestos predominantes definen la estequiometría de la reacción global, podemos ver que la relación $\text{CO}(g)/\text{CO}_2(g)$ es distinta a cada temperatura, lo que nos indica que es probable que la estequiometría de la reacción global varía conforme aumenta esta variable.

Entonces, para determinar cuáles son los productos de reacción, se debe realizar un estudio preliminar de la carbocloración a distintas temperaturas. Este estudio es el núcleo de la próxima sección.

8.3. Reactividad con la temperatura

Para este estudio se realizaron mediciones termogravimétricas no isotérmicas. El mismo permitió determinar la reactividad con la temperatura y la presencia de distintos productos de reacción en este sistema. La curva TG, corregida de acuerdo a lo discutido en la § 3.1.2., se muestra en la figura 8.3. Podemos observar que la curva presenta mesetas (zonas sin variación de masa) y zonas con incremento de masa. Esto es indicativo de la formación de distintos productos en fase condensada. A temperaturas superiores a 825 °C, se observa pérdida de masa la cual aumenta con el incremento de temperatura. Esto puede ser debido a la evaporación del producto formado previamente o a una reacción de gasificación. Este punto será discutido en

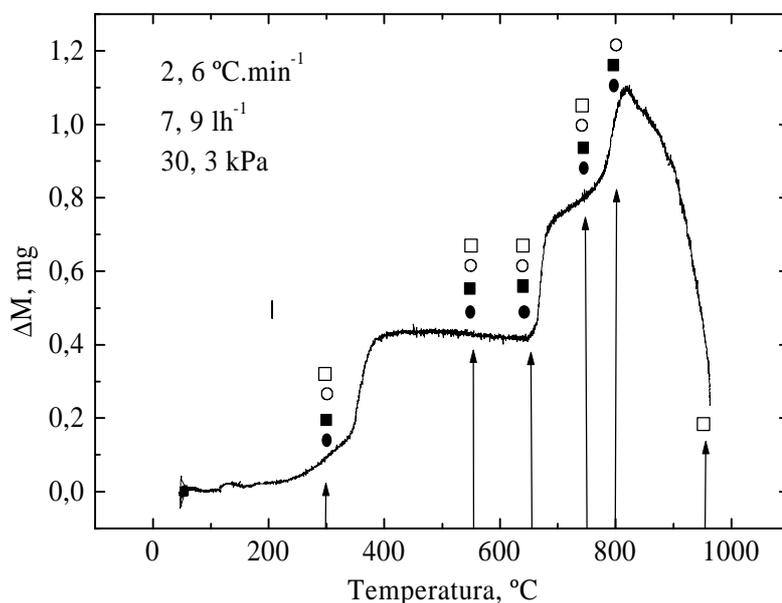


Figura 8.3: Curva TG no isotérmica de la carbocloración de Sm_2O_3 . Las flechas indican las temperaturas seleccionadas para análisis. Los círculos vacíos y llenos indican muestras analizadas por DRX y EDE, respectivamente. Los cálculos termodinámicos (cuadro 8.1) y las observaciones hechas por MEB son indicadas por cuadrados llenos y vacíos, respectivamente.

los capítulos 9 y 10.

8.3.1. Ejemplo de balance de masa

En la figura 8.4 se muestra, a modo de ejemplo, una curva TG a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 2 mg de composición S2 (cuadro 3.3), sobre la cual se explica el balance de masa hecho a cada temperatura. En el punto “A” la mezcla inicial es $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-C}(s)$. En ese punto, se produce el ingreso de $\text{Cl}_2(g)$ al sistema. Entre los puntos “A” y “B”, se produce la carbocloración. La curva muestra un ΔM que corresponde a la formación de un condensado. Éste es $\text{SmCl}_3(l)$. En “B” las únicas especies presentes son $\text{SmCl}_3(l)$ y $\text{C}(s)$, que se hallaba en exceso estequiométrico sobre la cantidad inicial de Sm_2O_3 en la mezcla inicial. Entre “B” y “C” se produce la evaporación de SmCl_3 . El único producto remanente en el crisol a tiempos mayores al punto “C” es $\text{C}(s)$. En el cuadro 8.2 se muestra un resumen de los cálculos realizados para determinar la estequiometría de la reacción a la temperatura del ejemplo. Estos cálculos fueron repetidos a todas las temperaturas y para todas las curvas del capítulo.

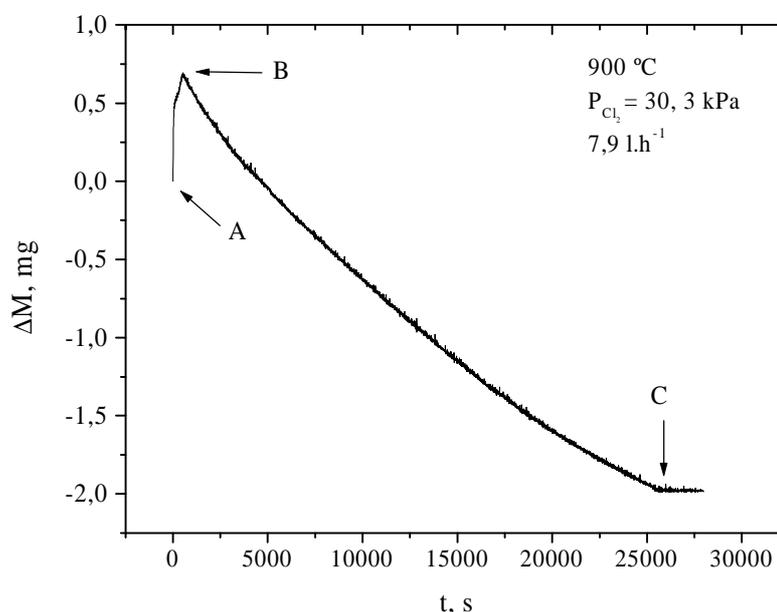


Figura 8.4: Curva TG completa a 900 °C. La curva muestra la formación de SmCl_3 por carbocloración de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-C}(s)$ (entre “A” y “B”) y la evaporación completa del cloruro (entre “B” y “C”).

Cuadro 8.2: Ejemplo de balance de masa a 950 °C.

$T, ^\circ\text{C}$	Sustancia	Puntos de balance de masa (fig. 8.4), mg		
		A	B	C
900	Sm_2O_3	2,050	0	0
	SmCl_3	0	2,700	0
	C	0,189	0,026	0,026

8.4. Termogravimetría de la carbocloración de Sm_2O_3

Como se deduce de la figura 8.3, en el rango de temperaturas de este estudio, se forma más de un producto de reacción, por lo cual la estequiometría no es única. Pese a ello, es posible seguir la evolución temporal de esta reacción a través del cambio de masa de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ utilizando el sistema termogravimétrico (§ 3.1.1). Este cambio de masa puede ser expresado en función de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, el grado de reacción, como fue explicado en la sección §2.1.1.

Los cambios de masa de Sm_2O_3 durante la carbocloración pueden ser expresados a través de:

$$\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_2} = -\frac{\Delta M}{m_{0\text{Sm}_2\text{O}_3}} \quad (8.44)$$

En esta ecuación, $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, ΔM y $m_{\text{Sm}_2\text{O}_2}$ representan el grado de reacción, el cambio de masa observado en la termobalanza y la masa inicial del Sm_2O_2 , respectivamente. Como experimentalmente se verifica que $\Delta M = f \cdot \Delta m_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ donde f es un coeficiente de corrección estequiométrica (que depende de la estequiometría de la reacción involucrada) que relaciona el cambio de masa del óxido con el cambio de masa observado en la termobalanza, podemos transformar la ec. (8.44). en:

$$\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = -\frac{f \cdot \Delta m_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{m_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} \quad (8.45)$$

Entonces, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$R_{\text{carboclo,Sm}_2\text{O}_3} = \frac{d\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{dt} = -\frac{f}{m_{0\text{Sm}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (\text{s}^{-1}) \quad (8.46)$$

La velocidad de reacción expresada en función del consumo de moles de Cl_2 es:

$$r_{\text{carboclo,Cl}_2} = \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{dt} = \frac{m_{0\text{Sm}_2\text{O}_3}}{PF(\text{Sm}_2\text{O}_3)} \cdot R_{\text{carboclo,Sm}_2\text{O}_3} \quad (\text{mol Cl}_2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (8.47)$$

donde $n(\text{Cl}_2)$ son los moles de Cl_2 y $PF(\text{Sm}_2\text{O}_3)$ es el peso fórmula de este óxido.

8.5. Efecto de la Temperatura

Para identificar los productos de reacción en las muestras de la figura 8.3 y con ello establecer la estequiometría de las reacciones involucradas, se llevaron a cabo pruebas isotérmicas a temperaturas seleccionadas para cada rango representativo de la formación de un condensado (indicadas por flechas en la misma figura). Las muestras, parcial y totalmente reaccionadas, fueron analizadas por DRX (círculos vacíos en la fig. 8.3) y EDE (círculos llenos) y observadas por MEB (cuadrados vacíos).

8.5.1. Análisis entre 200 °C y 375 °C

Para determinar los productos de reacción en este rango, se realizaron mediciones isotérmicas a 300 °C. En la figura 8.5 (a) se muestra un difractograma de los productos de reacción obtenidos a esta temperatura. A efectos comparativos, en la misma figura se muestra el patrón de difracción de SmOCl [77]. Las únicas

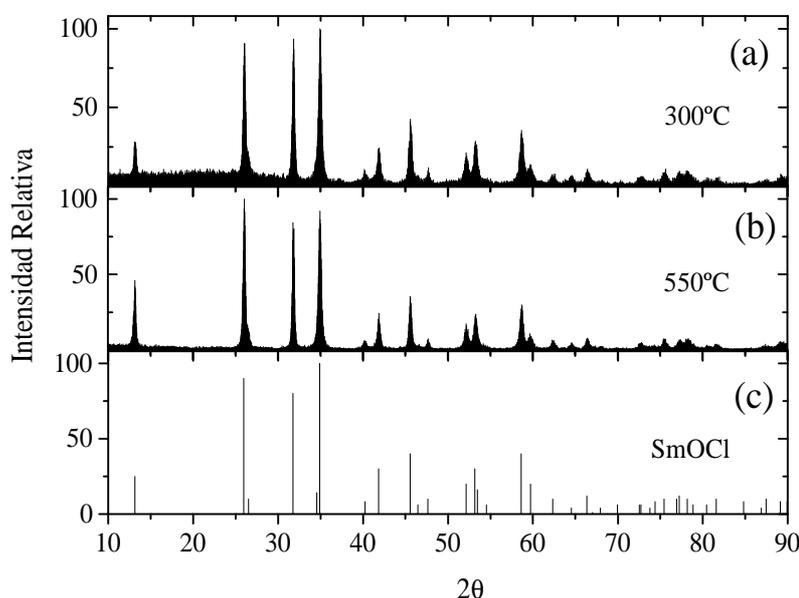


Figura 8.5: Difractogramas de los productos de reacción. (a) 300 °C. (b) 550 °C. (c) Patrón de difracción de SmOCl [77].

líneas de difracción que se observan en el producto, son aquellas pertenecientes al SmOCl. En la figura 8.6 se muestra una imagen MEB de los productos de reacción a esta temperatura, donde las partículas de C y SmOCl son señaladas. Estas últimas fueron detectadas por análisis EDE.

En el cuadro 8.3 se resumen los resultados del análisis por EDE a las partículas de SmOCl mostradas en la figura 8.6.

Cuadro 8.3: Resultados de los análisis de EDE realizados a las partículas indicadas como "A", "B", "C" y "D" en la figura 8.6.

Muestra	Partícula en la figura 8.6	%at	
		Sm	Cl
Cloración a 300 °C	A	49	51
	B	51	49
	C	50	50
	D	50	50

Pese a que se ha producido la reacción, la superficie del C no presenta mayores cambios morfológicos, siendo aproximadamente similar a las iniciales (figura 3.10).

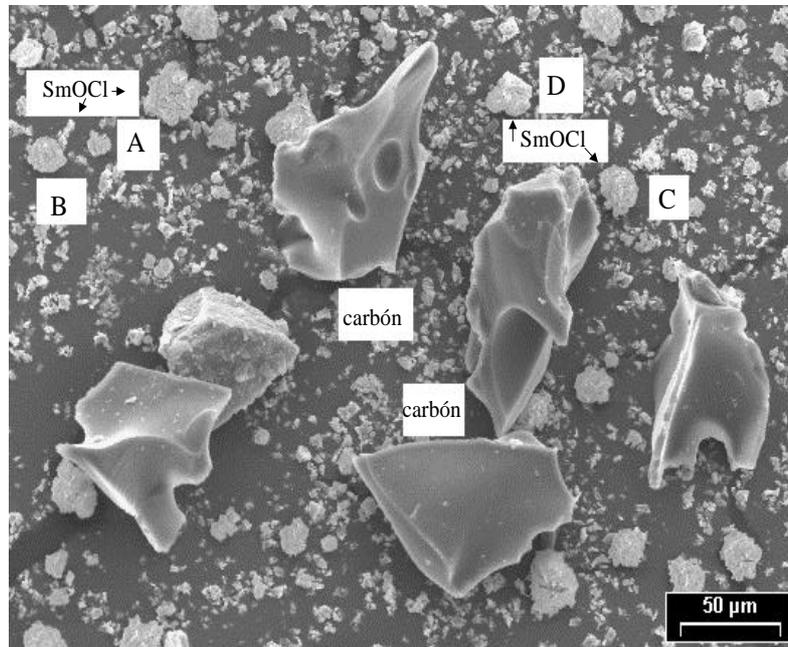
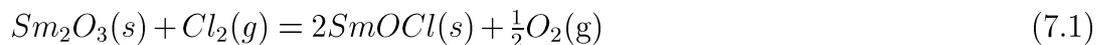


Figura 8.6: Imagen MEB de los productos de reacción a 300 °C. No se detectan ataques químicos sobre la superficie del C. Las partículas de SmOCl fueron identificadas por EDE.

No se encuentran rastros de ataques químicos, tales como canales o cavidades [34,69].

Los balances de masa llevados a cabo sobre curvas TG isotérmicas en este rango de temperatura permiten concluir que la estequiometría de la reacción está de acuerdo con:



Este resultado también indica que el C no participa de la reacción, lo que está en completo acuerdo con la ausencia de ataques químicos sobre la superficie del mismo.

Se puede concluir que en este rango de temperaturas, en lugar de producirse la reacción de carbocloración, se lleva a cabo la cloración directa de $Sm_2O_3(s)$. Esta afirmación está fundamentada en la identificación de SmOCl por EDE y DRX y los balances de masa practicados a curvas TG isotérmicas. No se profundizará en el análisis de la reacción en este rango de temperatura, pues fue objeto de mayor detalle en el Capítulo 7.

8.5.2. Análisis entre 400 °C y 650 °C

La temperatura elegida como representativa de este rango fue 550 °C. En la figura 8.5 (b) se muestra el difractograma de los productos de reacción para la carbocloración de Sm_2O_3 correspondiente a esta temperatura. Las líneas de $SmOCl$ son las únicas presentes. Una imagen detallada de la superficie del carbón se muestra en la figura 8.7. Los restos que yacen sobre el borde de la partícula de C son partículas de $SmOCl$ identificados por EDE. En esta imagen, se muestra claramente que la superficie del C ha sido atacada, lo que evidencia su participación en la reacción [34, 69]. Esta conclusión es reforzada por el hecho que estos carbones son factibles de ser oxidados bajo atmósfera $Cl_2(g)$ - $Ar(g)$ a temperaturas superiores a 400 °C [49, 69]. Los balances de masa realizados a las curvas isotérmicas, permiten concluir

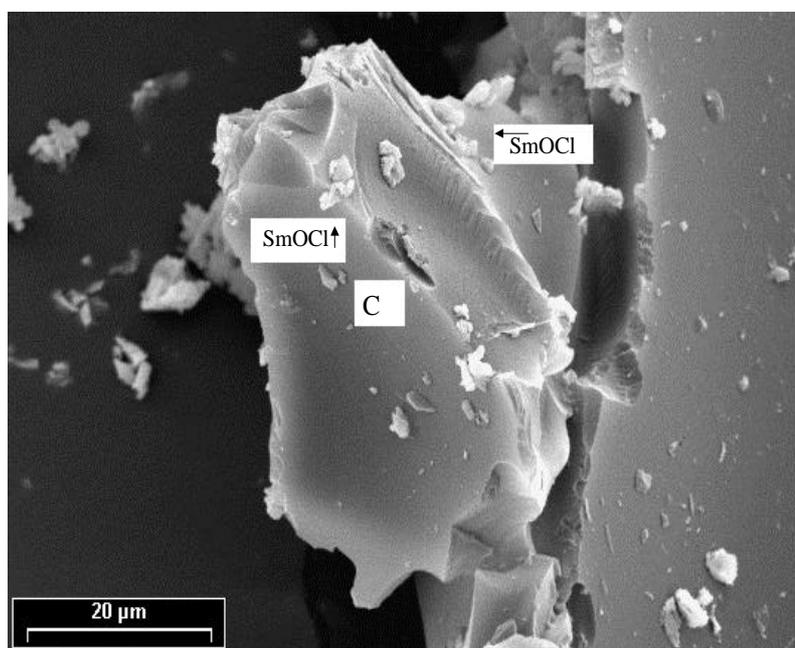


Figura 8.7: Imagen MEB de los productos de reacción a 550 °C. Los ataques químicos sobre la superficie del carbono en forma de canales, se indican con “C” en la figura. Las partículas de $SmOCl$ fueron identificadas por EDE.

que en este rango de temperaturas la estequiometría de la reacción involucrada se corresponde con:



Las curvas TG llevadas a cabo en este rango de temperaturas se muestran en la fig. 8.8. Puede observarse que la velocidad de reacción aumenta con la temperatura.

Por ejemplo, $\tau_{0,5}$ es alcanzado en 47,5 s, 115 s y 255 s a 450 °C, 425 °C y 400 °C, respectivamente. La reacción de carbocloración, de acuerdo a la estequiometría dada por (8.2), alcanza el máximo $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ en $1,1 \cdot 10^3$ s y 25 s a 400 °C y 625 °C, respectivamente. A temperaturas superiores a 450 °C (fig. 8.8), las curvas TG tienden a aproximarse entre sí, lo que marca una menor influencia de esta variable sobre la velocidad de reacción.

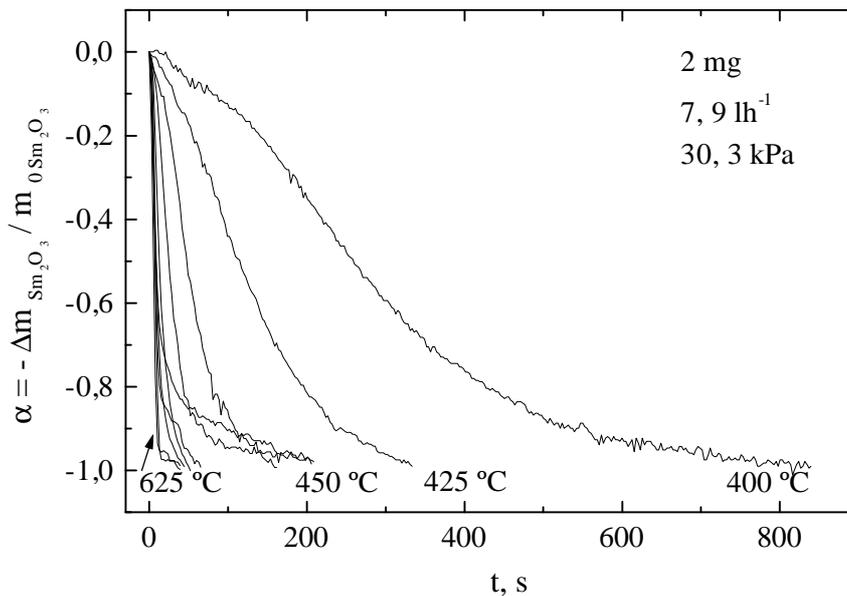


Figura 8.8: Curvas Termogravimétricas de la carbocloración de Sm_2O_3 entre 400 °C y 650 °C. El estudio fue hecho para 2 mg de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s) - \text{C}(s)$, P_{Cl_2} igual a 30.3 kPa, P_T igual a 101.3 kPa y $7,9 \text{ l.h}^{-1}$. Para este caso f es 7.131

8.5.3. Análisis entre 650 °C y 725 °C

En la figura 8.9 se muestra una imagen MEB de los productos de reacción a 650 °C. En la superficie del carbono se presentan ahora ataques químicos en forma de cavidades [34, 65, 69], los cuales están indicados por la letra “P”. En la misma figura, se señalan con flechas partículas de SmCl_3 identificadas por EDE.

Las curvas TG isotérmicas correspondientes a este rango de temperaturas se muestran en la fig. 8.10. A diferencia de lo que se observa en las curvas TG de la fig. 8.8, que se llevan a cabo rápidamente, en una etapa única y sin mayores discontinuidades en la curva, aquí las curvas tienen discontinuidades significativas.

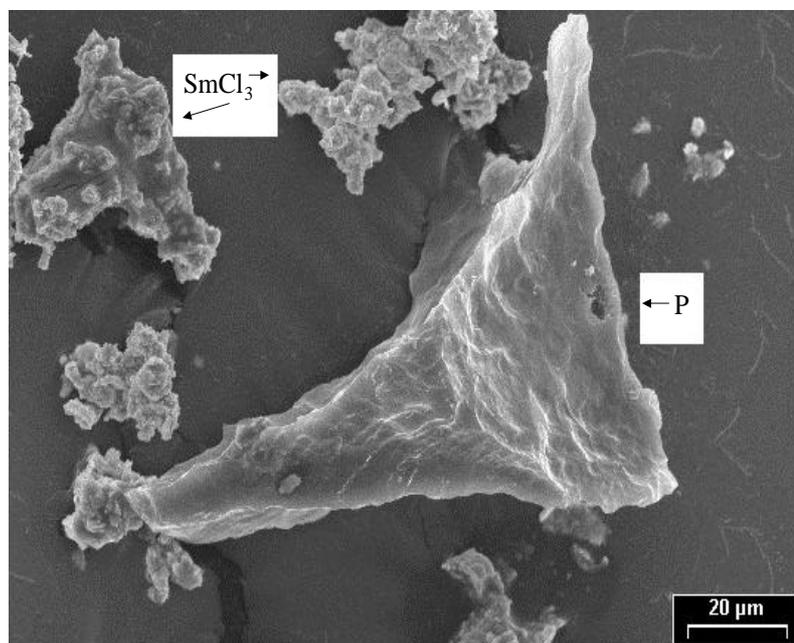


Figura 8.9: Imagen MEB de los productos de reacción a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los ataques químicos sobre la superficie del Carbón en forma de cavidades, se indican con “P” en la figura. Las partículas de SmCl_3 fueron identificadas por EDE.

Estas discontinuidades son atribuidas a la formación de productos condensados en dos etapas sucesivas:

1. La primera, que se produce rápidamente, en el orden de los primeros 20 s. de reacción, a todas las temperaturas.
2. La segunda, que es mucho más lenta que la primera. Como ejemplo puede citarse la curva TG de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, en la cual la primera etapa se completa en 18 s y la segunda en $5,5 \cdot 10^3$ s. Esta etapa no se completa a temperaturas más bajas, $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (fig. 8.10).

Para identificar los productos de reacción en cada etapa, se analizaron muestras parcial y totalmente reaccionadas a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. A estas muestras se les realizaron análisis por DRX, EDE y observaciones por MEB. Los tiempos y $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ a los cuales las muestras fueron extraídas se indican en la fig. 8.10. Los análisis hechos por DRX y EDE y las observaciones por MEB están indicados por círculos vacíos, círculos llenos y cuadrados llenos, respectivamente. El difractograma con los productos de reacción para la primera etapa a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, se muestra en la fig. 8.11 (a).

La única fase presente, luego de 20 s de reacción es SmOCl [77], no se detectan líneas de difracción pertenecientes al Sm_2O_3 [51] inicial, por lo que se concluye que

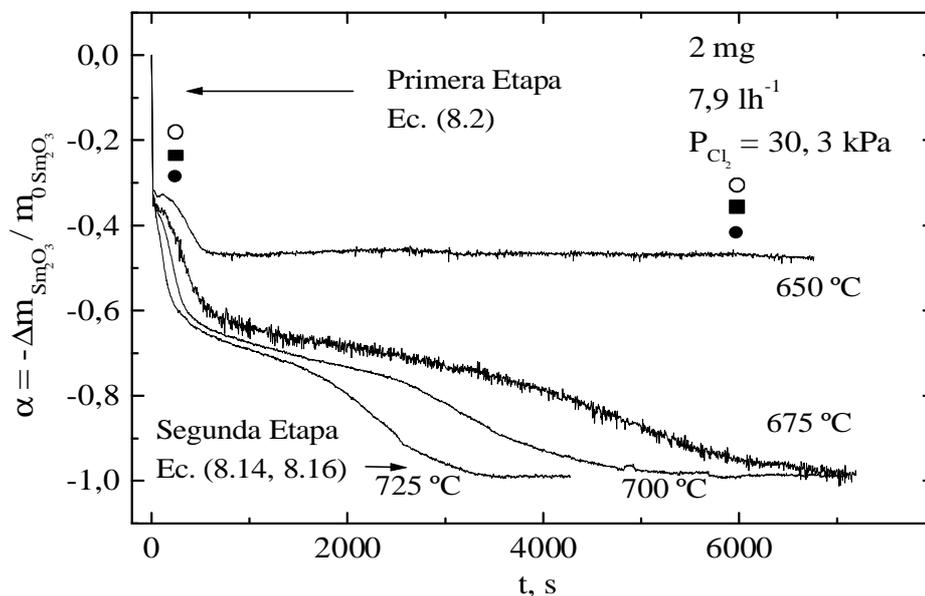
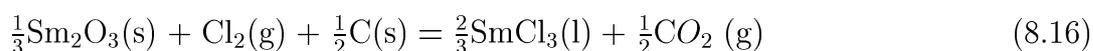
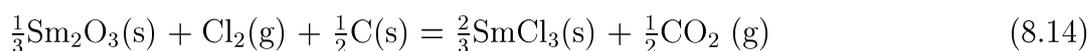


Figura 8.10: Curvas TG de carbocloración en el rango de temperaturas entre $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $725\text{ }^{\circ}\text{C}$. El estudio fue hecho para 2 mg de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s) - \text{C}(s)$, P_{Cl_2} igual a $30,3\text{ kPa}$, P_T igual a $101,3\text{ kPa}$ y $7,9\text{ l.h}^{-1}$. En este caso f para la primera etapa es $7,131$ y f para la reacción total es $2,71$.

la conversión de este óxido es completa. Los balances de masa efectuados sobre la primera etapa de las curvas termogravimétricas en este rango de temperatura permiten concluir que el SmOCl se forma con la estequiometría de la ec.(8.2).

La segunda etapa es más lenta que la primera, se puede citar como ejemplo que a $725\text{ }^{\circ}\text{C}$, la primera etapa se completa en 11 s y la segunda en $3,501 \cdot 10^3\text{ s}$. El difractograma con los productos de reacción obtenidos para esta etapa a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, se muestra en la figura 8.11 (c). Si comparamos éste con los patrones de difracción de SmCl_3 [84] y SmOCl [77] (fig. 8.11 (b) y (d)), podemos notar que éstos son los únicos compuestos presentes. Los balances de masa practicados a las curvas entre $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ incluyendo ambas etapas, permiten concluir que la estequiometría de la reacción está dada por las siguientes ecuaciones:



Los balances de masa hechos a $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ indican que la reacción a esta temperatura presenta una estequiometría global con valores cercanos a la estequiometría de las

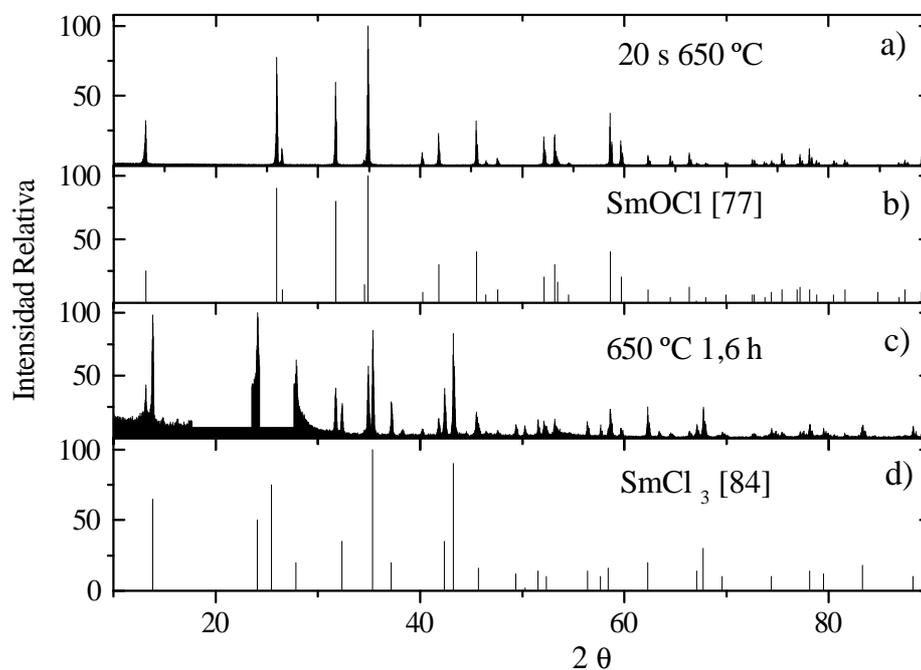
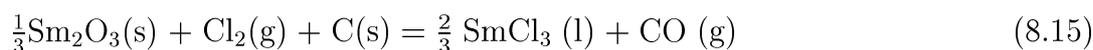
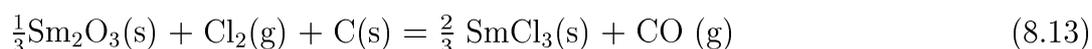


Figura 8.11: Difractograma de los productos de reacción a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) 20 s, (c) 1,6 h. Patrones de difracción: (b) SmOCl [77] (d) SmCl_3 [84].

ec.(8.14, 8.16) y a:



8.5.4. Análisis entre $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $950\text{ }^{\circ}\text{C}$

Las curvas TG realizadas en este rango de temperaturas se muestran en la figura 8.12. Igual que en el rango anterior, se detectan dos etapas sucesivas. La primera se lleva rápidamente a cabo en menos de 20 s a todas las temperaturas. La segunda etapa, más lenta, tarda 150 s a $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura más alta evaluada. Los productos hallados por EDE y DRX en cada etapa corresponden a aquellos obtenidos en el rango anterior: SmOCl en la primera etapa y SmCl_3 en la segunda. Un resumen de los resultados de estas curvas se muestra en el cuadro 8.4

En la fig. 8.13 se muestra una imagen MEB de los productos a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sobre la superficie del C podemos observar vestigios de fuertes ataques químicos, más vigorosos que los observados en la figura 8.9, en forma de canales (letra “C” en la fig. 8.13) y de cavidades (letra “P” en la fig. 8.13). Ataques similares a éstos han

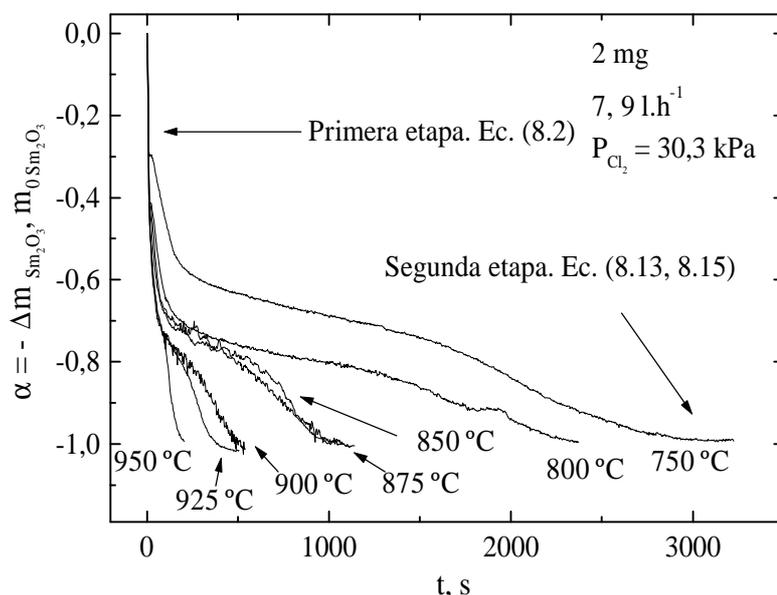


Figura 8.12: Curvas TG para la carbocloración de Sm_2O_3 en el rango entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$. El estudio fue realizado para 2 mg de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s) - \text{C}(s)$, P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa, P_T igual a 101,3 kPa y $7,9\text{ l.h}^{-1}$.

sido observados en otros sistemas óxido(*s*)-C(*s*)-Cl₂(*g*) [34, 69].

La masa granular que se observa a la derecha y arriba en la fig. 8.13 es SmCl_3 identificado por EDE. Los balances de masa realizados en la primera etapa permiten afirmar que la misma se completa con la estequiometría de la ec.(8.2). A temperaturas mayores que $850\text{ }^\circ\text{C}$ la primera etapa es perfectamente observable, pero no puede afirmarse que posea una estequiometría definida por una sola ecuación. La estequiometría global entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ obtenida por balances de masa corresponde a las ec. (8.13, 8.15).

8.6. Efecto del flujo total de gas

Como es usual en reacciones sólido-gas [19, 33] y tal como se hizo en los caps. 5, 6 y 7 trataremos de determinar los efectos de transferencia de masa sobre la reacción antes de evaluar los parámetros cinético-químicos de la misma.

El fenómeno de agotamiento gaseoso fue estudiado variando el flujo de gas y analizando su efecto sobre la velocidad de carbocloración. Este proceso fue estudiado a dos temperaturas: $950\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$. Las curvas TG correspondientes a este análisis se muestran en la figura 8.14 (a) y (b). A $400\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción se completa en una

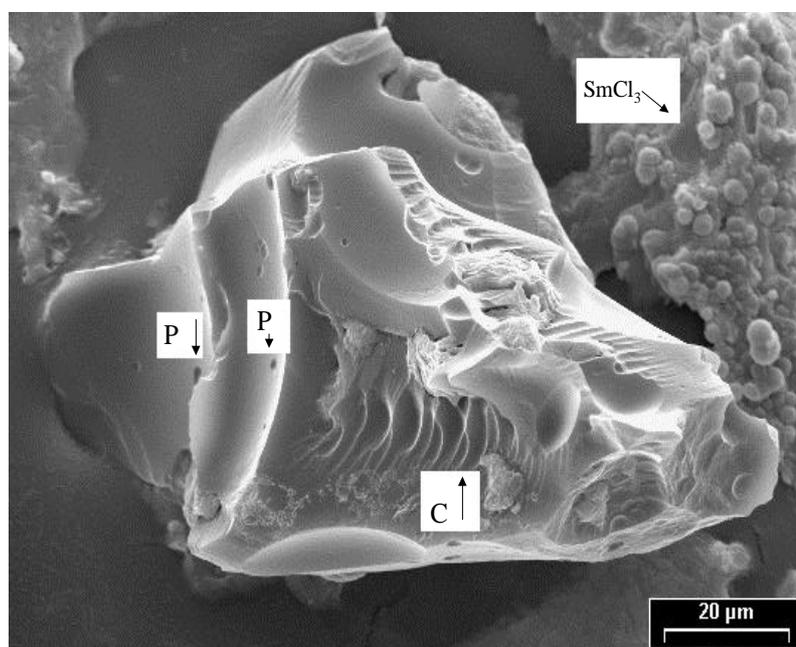


Figura 8.13: Imagen MEB de los productos de reacción a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Los ataques químicos en forma de canales y de cavidades, se indican por las letras "C" y "P", respectivamente. El SmCl_3 fue identificado por EDE.

etapa. No se observan cambios significativos cuando el valor del flujo total de gas se incrementa de $2,11\text{ l.h}^{-1}$ (curva 1) a $7,9\text{ l.h}^{-1}$ (curva 3). A $950\text{ }^\circ\text{C}$, este efecto es más notable. La velocidad de reacción aumenta en ambas etapas con un aumento en el caudal total de gas, lo cual puede deducirse claramente de la figura 8.14 (b). Esto indica que las dos etapas que conllevan a la carbocloración total del Sm_2O_3 están influenciadas por agotamiento gaseoso a altas temperaturas. Comparando lo sucedido a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$, que constituyen los dos casos extremos en este estudio, podemos concluir que el efecto del flujo total de gas no es uniforme en todo el rango de temperaturas involucrado. Esto es razonable, porque el agotamiento gaseoso es sólo uno de los efectos estudiados.

Como se analizara en los caps. 5, 6 y 7 el otro efecto presente es la transferencia convectiva de masa. Para discriminar el efecto de este proceso sobre la velocidad de reacción, los valores experimentales son comparados con los obtenidos utilizando la ec. (2.11) (Ranz-Marshall). En el cuadro 8.4 se muestra un resumen de los resultados. En la primera columna se disponen las temperaturas a las cuales se hicieron los cálculos, en la segunda y tercera columnas los valores de $D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}}$ y N (ec. 2.11). En la cuarta, quinta y sexta los valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, la estequiometría de la ecuación utilizada para los cálculos y los valores experimentales obtenidos al $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ considerado.

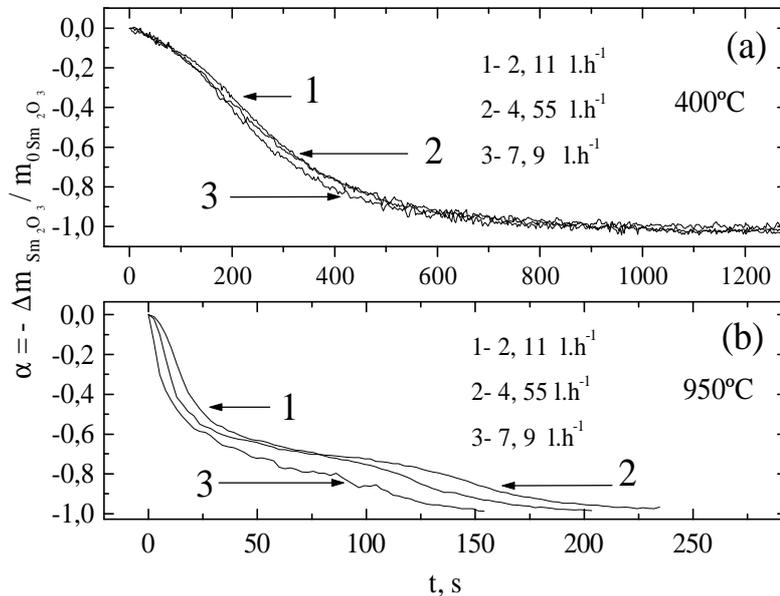


Figura 8.14: Efecto del flujo total de gas sobre la velocidad de la carbocloración de Sm_2O_3 . (a) 400°C (b) 950°C .

Este estudio fue realizado para muestras de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-C}(s)$ de 2 mg, bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa, una P_T igual a 101,3 kPa y flujo total de gases de $7,9 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$. Los valores de N (ec. 2.11) fueron corregidos de acuerdo a lo establecido en la §2.3.1. En este caso L igual a 0,10.

Si se comparan los valores de N y r en el cuadro 8.4, se comprueba que los valores experimentales (r) a bajos $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ se acercan a los valores de la ecuación de Ranz Marshall a medida que la temperatura se incrementa por encima de 550°C . Sin embargo, los valores experimentales a mayor grado de reacción, ($\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0,5$), son al menos dos órdenes menores que los de la ec. (2.11) a temperaturas superiores a 650°C . Por lo tanto, la primera etapa es afectada por transferencia convectiva de masa a temperaturas superiores a 550°C . Los valores experimentales de la segunda etapa cambian desde tres órdenes de magnitud menores a la menor temperatura, hasta un orden de magnitud menor que los de la ecuación de Ranz Marshall a la máxima temperatura.

Podemos considerar, entonces, que esta etapa es influenciada por transferencia de masa externa aunque esta influencia no alcanza al completo control de la reacción (fig 8.14.(b)).

Cuadro 8.4: Comparación entre los valores de N_{Cl_2} y $r_{carboclo,Cl_2}$

T ($^{\circ}C$)	D_{Cl_2-Ar} ($cm.s^{-1}$)	N_{Cl_2} ($mol\ Cl_2.s^{-1}$)	$\alpha_{Sm_2O_3}$	Estequiometría de r	$r_{carboclo,Cl_2}$ ($mol\ Cl_2.s^{-1}$)
550	0,68	$4,10 \cdot 10^{-7}$	0,2	Ec.(8.2)	$3,56 \times 10^{-7}$
				Ec.(8.2)	$2,33 \times 10^{-7}$
650	0,83	$4,57 \cdot 10^{-7}$	0,2	Ec.(8.2)	$3,76 \times 10^{-7}$
			0,45	Ec.(8.14, 8.16)	$7,373 \times 10^{-10}$
750	1,00	$5,28 \cdot 10^{-7}$	0,2	Ec.(8.2)	$5,25 \times 10^{-7}$
			0,5	Ec.(8.13, 8.15)	$2,00 \times 10^{-9}$
850	1,18	$5,90 \cdot 10^{-7}$	0,2	Ec.(8.2)	$5,86 \times 10^{-7}$
			0,5	Ec.(8.13, 8.15)	$8,04 \times 10^{-9}$
950	1,21	$7,50 \cdot 10^{-7}$	0,2	Ec.(8.2)	$7,32 \times 10^{-7}$
			0,5	Ec.(8.13, 8.15)	$1,78 \times 10^{-8}$

8.7. Efecto del contenido de C

En § 8.2 se analizó con detalle los efectos termodinámicos de la presencia de C en el sistema $Sm_2O_3(s)-Cl_2(g)$. En los capítulos siguientes se determinó la estequiometría de la reacción y los efectos de la temperatura. Esos estudios fueron realizados con una mezcla con % m/m de C igual a 10,50 contenido de C correspondiente a S2 (§ 3.4.4), valor en exceso estequiométrico necesario para para agotar todo el óxido presente en la muestra .

En esta sección nos centraremos en el análisis de los efectos cinéticos de la presencia de carbón en el sistema $Sm_2O_3(s)-Cl_2(g)$. A este efecto, se prepararon muestras con tres contenidos de C:

1. En defecto estequiométrico (50 %) sobre el máximo consumo de C de acuerdo a las ecs. (8.13, 8.15). Esta muestra corresponde a S1 en el cuadro 3.3.
2. En ligero exceso estequiométrico (3 %) sobre el máximo consumo de C de acuerdo a las ecs. (8.13, 8.15). Corresponde a S2 en el cuadro 3.3
3. En exceso estequiométrico (90 %) sobre el máximo consumo de C de acuerdo a las ecs. (8.13, 8.15). Corresponde a S3 en el cuadro 3.3

8.7.1. Análisis no isotérmico

Las curvas termogravimétricas no isotérmicas correspondientes a los tres contenidos de carbón, se muestran en la figura 8.15. En la figura se incluye la curva termogravimétrica presentada en la figura 8.3. El análisis está hecho para muestras

de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-C}(\text{s})$ de masa total de 3,2 mg, P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa, P_T igual a 101,3 kPa y flujo total de $7,9 \text{ l.h}^{-1}$. Entre TA y $650 \text{ }^\circ\text{C}$, las tres curvas tienen la misma forma ya descrita en la § 8.3. Las diferencias en ganancia de masa están asociadas a la presencia de distintas cantidades iniciales de Sm_2O_3 en cada muestra. El efecto del contenido de C se hace más notable a temperaturas superiores a $650 \text{ }^\circ\text{C}$. La transformación a SmCl_3 , el producto final de la reacción presenta menores transiciones conforme el % de C en la muestra aumenta, lo cual es fácilmente observable por las diferencias presentadas entre la curva de 4 % (porcentaje sub-estequiométrico) y 18,50 % (porcentaje sobre-estequiométrico).

En esta última curva, la formación de SmCl_3 a partir de SmOCl a temperaturas superiores a $650 \text{ }^\circ\text{C}$ se lleva a cabo casi instantáneamente, mientras que esta transformación es más lenta y con mayores etapas conforme disminuye el % de C. Este incremento en la velocidad de transición, relacionado al aumento de C en la muestra está ligado a la formación de intermediarios de reacción, cuya formación es función de la cantidad de C.

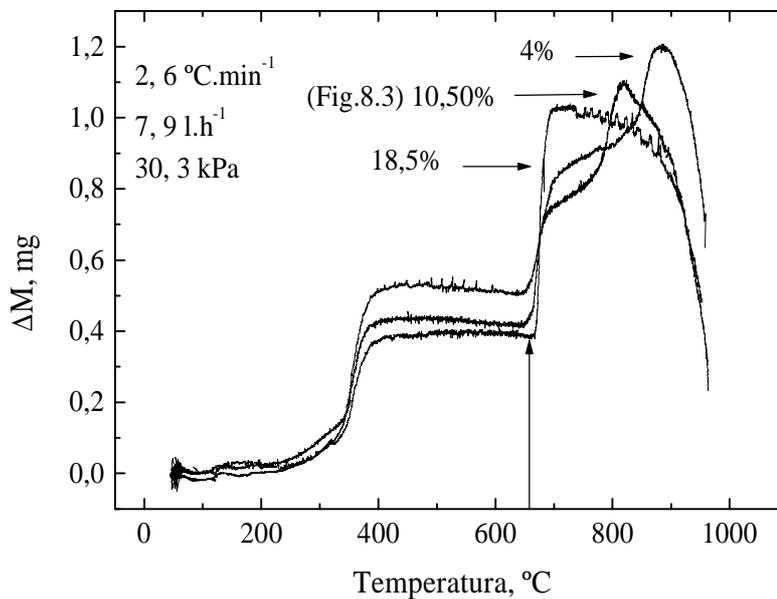


Figura 8.15: Análisis no isotérmico del efecto del contenido de C sobre la carbocloración de Sm_2O_3 .

8.7.2. Análisis isotérmico

En el análisis no-isotérmico pudo observarse que las curvas que llevan a la formación de SmOCl a temperaturas menores a $650\text{ }^\circ\text{C}$, son muy similares entre sí, sin embargo a temperaturas superiores a ésta, se manifiesta un cambio notable en la velocidad de reacción. Esta diferencia puede ser analizada isotérmicamente en función del contenido de C. Como se hiciera en el cap.6 para el sistema $\text{CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$, el contenido de C en una muestra dada puede ser analizado de dos formas:

1. Variando el % de C y manteniendo constante la masa total de la muestra.
2. Aumentando la masa total de la muestra a % de C constante.

Masa de muestra constante

En las figuras 8.16 y 8.17 se muestran las curvas hechas por TG a $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ correspondientes a este análisis. En la 8.16, observamos que la primera etapa de la reacción (formación de SmOCl) es completa y su velocidad no presenta diferencias apreciables con respecto al contenido de C. Este comportamiento fue deducido para temperaturas menores a $650\text{ }^\circ\text{C}$ en la figura 8.14. Superada la primera etapa y

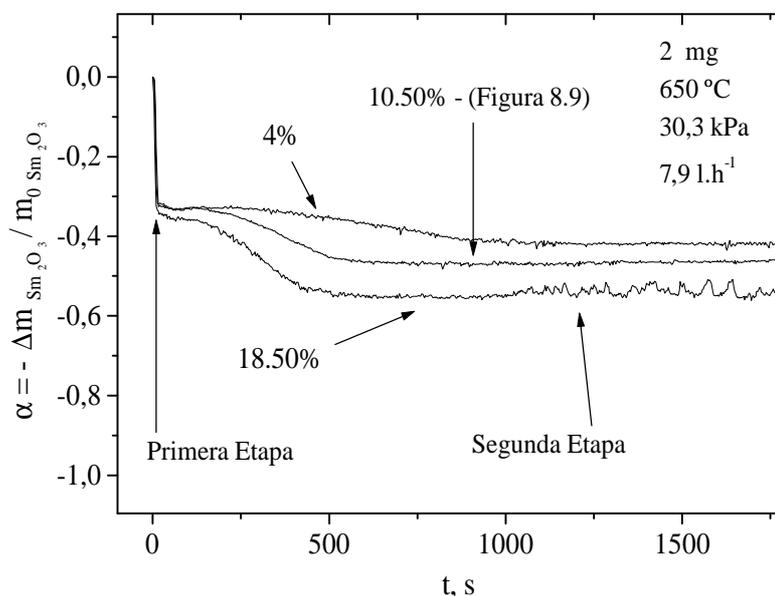


Figura 8.16: Efecto del contenido de C sobre la carbocloración de Sm_2O_3 a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

obtenido el SmOCl , la formación de SmCl_3 en la segunda etapa no es completa.

Este comportamiento ya había sido observado en la figura 8.10 cuya curva a $650\text{ }^\circ\text{C}$ es presentada nuevamente en esta figura. Puede notarse que conforme se incrementa el contenido de C el $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ máximo alcanzado aumenta: 0,41; 0,46 y 0,55 para 4 %, 10,50 % y 18,50 %, respectivamente. También se produce un incremento en la velocidad de reacción $\tau_{\alpha, \text{max}}$ es alcanzado en 1000 s, 716s y 540 s para 4, %, 10,50 % y 18,50 %, respectivamente. Como resultado, la conversión de SmOCl para formar SmCl_3 , si bien incompleta, es mayor conforme aumenta el contenido de C en la muestra.

La formación de $\text{SmCl}_3(\text{s})$, un sólido de baja P_v sobre la capa de $\text{SmOCl}(\text{s})$ no favorece la conversión de éste último. Sin embargo, a mayor contenido de C se produce un incremento en la formación de intermediarios de reacción gaseosos, lo que favorece una mayor interacción con los reactivos gaseosos debido al aumento del tiempo de residencia en la muestra y con ello el incremento en el grado de conversión total.

En la figura 8.17, se observan las curvas termogravimétricas isotérmicas correspondientes a $950\text{ }^\circ\text{C}$ para tres contenidos de C diferentes. La formación de SmOCl , (primera etapa de la reacción), se lleva a cabo rápidamente y se aprecia una variación en la velocidad de formación. En la segunda etapa (formación de SmCl_3) el efecto del C es aún más notable. Para contenidos de C menores al estequiométrico (4 %), la reacción progresa hasta prácticamente agotar el C presente en el sistema y a partir de allí, se alcanza una meseta estacionaria, que luego (no se muestra en la figura) continúa con la lenta descomposición térmica del $\text{SmOCl}(\text{s})$ (cap. 10), acompañada de la evaporación de la fracción de SmCl_3 formado (cap. 9). Para contenidos de C mayores que el valor estequiométrico (10.5 % y 18.50 %), la reacción completa las dos etapas y todo el Sm_2O_3 es convertido a SmCl_3 , el producto final. Al igual que a $650\text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de reacción en la segunda etapa depende marcadamente del contenido de C. Nuevamente, esto es atribuido al efecto de formación de intermediarios de reacción en este sistema. Sin embargo a esta temperatura, se forma $\text{SmCl}_3(\text{l})$ el cual coalesce sobre las sobre el C y el $\text{SmOCl}(\text{s})$ formados dejando libre la superficie para el posterior ataque del $\text{Cl}_2(\text{g})$ lo que favorece que la reacción llegue a completarse ($\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 1,0$).

Porcentaje de C constante

En la figura 8.18, se muestran las curvas TG isotérmicas a $650\text{ }^\circ\text{C}$ para valores de masa total de 2 mg, 5,5 mg y 10,5 mg con un contenido de carbón de 10,50 % (m/m) en la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-C}(\text{s})$. Se puede apreciar que el grado de reacción máximo alcanzado a un tiempo dado y la velocidad de reacción se incrementan conforme la masa total de muestra aumenta: para masas iniciales de muestra de 2 mg, 5,5 mg y 10,5 mg, los valores de $\tau_{\alpha, \text{max}}$ alcanzan 716 s, 501 s y 411 s, mientras que al valor de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ llega a 0,46; 0,48 y 0,53 respectivamente.

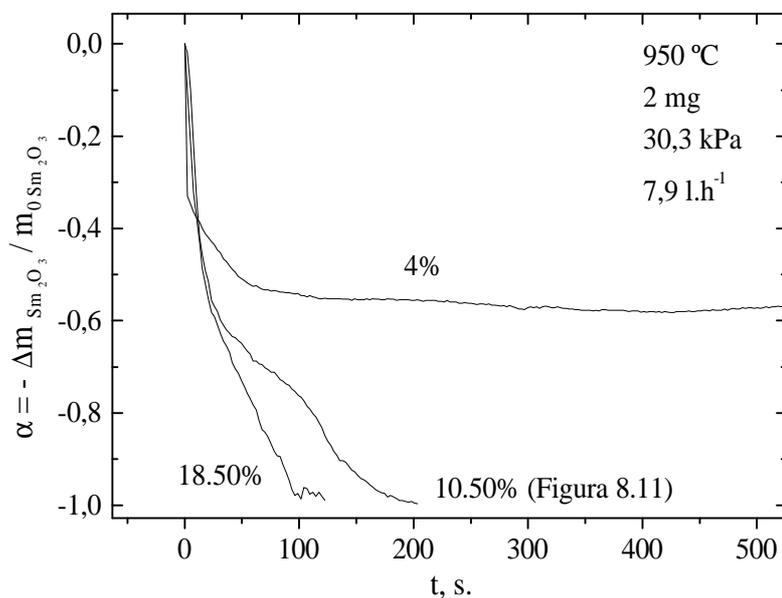


Figura 8.17: Efecto del contenido de C sobre la carbocloración de Sm_2O_3 a $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Sin embargo, al igual que en la figura 8.16, la reacción prácticamente se detiene para valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} < 0,6$. Como se evaluara en la sección § 6.8, el incremento en la velocidad de reacción con el incremento en la masa total de la muestra, no es un comportamiento habitual en reacciones sólido-gas. Esto sucede porque un aumento de masa de muestra estaría ligado a un incremento en el tiempo de difusión de las especies gaseosas y con ello en una disminución en la velocidad de reacción.

En este caso, la mayor masa de la muestra para contenido de C constante, está ligado a la disponibilidad de mayor superficie de C por unidad de masa, lo cual favorece la producción de intermediarios de reacción, y con ello, el progreso más rápido de la reacción. En la figura 8.19, se muestran las curvas termogravimétricas isotérmicas a $750\text{ }^\circ\text{C}$, para valores de masa total de 2 mg, 5 mg y 10, 5 mg con un contenido de carbón de 10, 50 % (m/m).

Como se observara en la figura 8.15, esta temperatura está dentro del rango cuya velocidad de reacción se ve influenciada por el aumento del contenido de C en la masa de la muestra inicial. No se aprecian cambios significativos sobre la velocidad de la reacción en la primera etapa (formación de SmOCl). Los mayores cambios se aprecian en la segunda. El máximo $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 1,0$ es alcanzado en todos los casos, porque el contenido de C está en exceso estequiométrico. Pero la velocidad de formación de SmCl_3 es mayor conforme la masa se incrementa. Para 2 mg y 6 mg $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 1,0$ es alcanzado en $3,179 \cdot 10^3$ s y $3,004 \cdot 10^3$ s, mientras que para 10,5 mg se llega a este

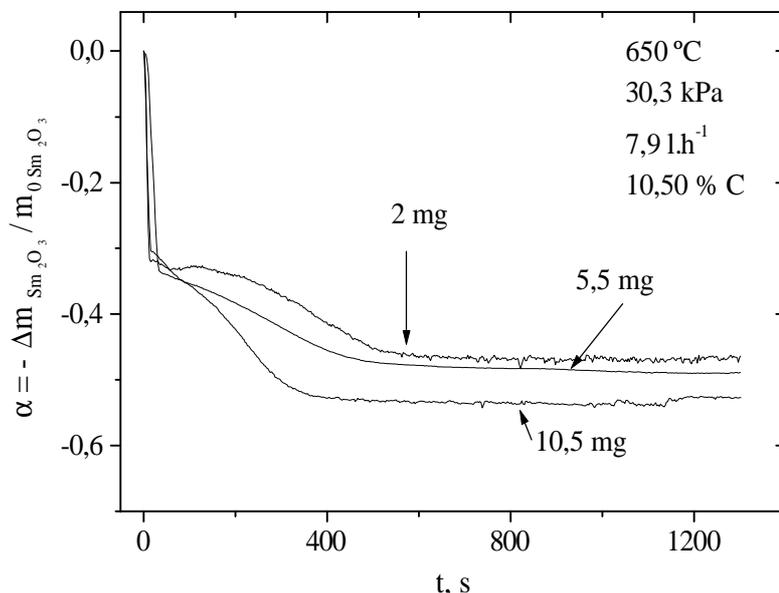


Figura 8.18: Efecto del contenido de C, para masas iniciales entre 2 mg 10,5 mg sobre la carbocloración de Sm_2O_3 a 650°C .

valor en $1,990 \cdot 10^3$ s. La reacción se detiene y posteriormente, se lleva a cabo la lenta evaporación del $\text{SmCl}_3(l)$ formado (cap. 9).

Como se mencionara anteriormente, este efecto cinético es atribuido a la presencia de intermediarios de reacción gaseosos en este sistema.

8.7.3. El efecto del C en este sistema

El análisis no isotérmico y el isotérmico realizados en § 8.7.1 y 8.7.2, permiten concluir que se verifica, en todos los casos, que el incremento en la velocidad de reacción está ligado a la mayor cantidad de C disponible para reaccionar.

A 650°C , la formación de una fase sólida $\text{SmCl}_3(s)$, debido a su punto de fusión de 681°C [38, 55], puede ser la razón más importante por la cual la reacción detiene su progreso, a pesar del posible incremento en los intermediarios de reacción (fig. 8.16 y 8.18). A temperaturas superiores a 650°C , la formación de $\text{SmCl}_3(l)$ [38, 55], fase que coalesce sobre el $\text{C}(s)$ y el $\text{SmOCl}(s)$ remanentes luego de cumplida la primera etapa, permitiría el pasaje de estos intermediarios de reacción y la carbocloración se llevaría completamente a cabo. (fig 8.17 y 8.19).

Sin embargo, los efectos de la presencia de carbón se hacen notar en el incremento de la velocidad de reacción a cualquier temperatura. Es sabido que masas

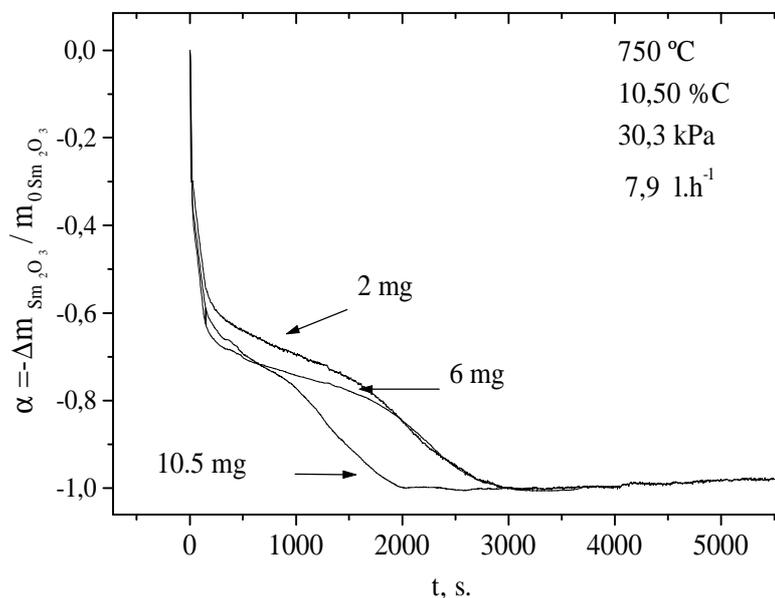


Figura 8.19: Efecto del contenido de C sobre la carbocloración de Sm_2O_3 a $750\text{ }^\circ\text{C}$, para masas iniciales entre 2 mg y 10 mg.

mayores de carbón producen un incremento en los intermediarios de reacción. Estos intermediarios pueden ser: fosgeno [34, 65, 69], radicales libres [34, 65, 69] y radicales cloro [34, 65, 69], los cuales dependiendo de la temperatura y tipo de C utilizado, pueden ser responsables de este efecto.

8.8. Energía de activación y regímenes de reacción

8.8.1. Formación de SmOCl

Como se puede deducir del cuadro 8.1, el $\text{SmCl}_3(s, l)$ es el producto más favorecido de la carbocloración de Sm_2O_3 a todas las temperaturas. Sin embargo, a temperaturas menores a $650\text{ }^\circ\text{C}$, el único producto obtenido es el SmOCl . Esto puede ser explicado en base a las diferencias en la cinética de formación de cada producto, lo cual es consistente con la formación de SmCl_3 posterior a la del $\text{SmOCl}(s)$ a temperaturas superiores a $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Es entonces razonable pensar que la carbocloración de SmOCl para formar $\text{SmCl}_3(s)$ entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $625\text{ }^\circ\text{C}$, aunque termodinámicamente posible, demande

mucho más tiempo que el experimentalmente disponible y la segunda etapa no sea completada en los tiempos experimentales típicos. Por lo que el producto de la carbocloración en este rango resulta ser el $\text{SmOCl}(s)$.

Entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$, la formación de $\text{SmOCl}(s)$ se transforma ahora en la primera etapa de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$, la cual se completa con la estequiometría indicada en la ec. (8.2). A temperaturas mayores a $850\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción también se lleva a cabo en dos etapas sucesivas. Aunque el $\text{SmOCl}(s)$ es el producto obtenido en la primera, no es posible asignar una estequiometría exacta.

El cálculo de la energía de activación para la formación de SmOCl en el rango de $400\text{ }^\circ\text{C}$ a $850\text{ }^\circ\text{C}$ se muestra en la figura 8.20. Entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $525\text{ }^\circ\text{C}$, las líneas son paralelas para todos los $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ calculados, lo cual permite concluir que el régimen cinético es el mismo. Aunque sólo se muestran algunos valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ los cálculos de E_a se realizaron para diversos valores entre 0,1 y 0,9. El valor de E_{ap} obtenido es igual a $120 \pm 5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este alto valor (§2.3.4), sugiere que la reacción está bajo control químico o mixto. Aunque en este rango de reacción también es posible la cloración directa del óxido para dar el mismo producto (cap. 7), el valor medio de E_{ap} entre $375\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ para este proceso es de $12 \pm 5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (cuadro 7.6), un orden menor que aquél hallado para la carbocloración.

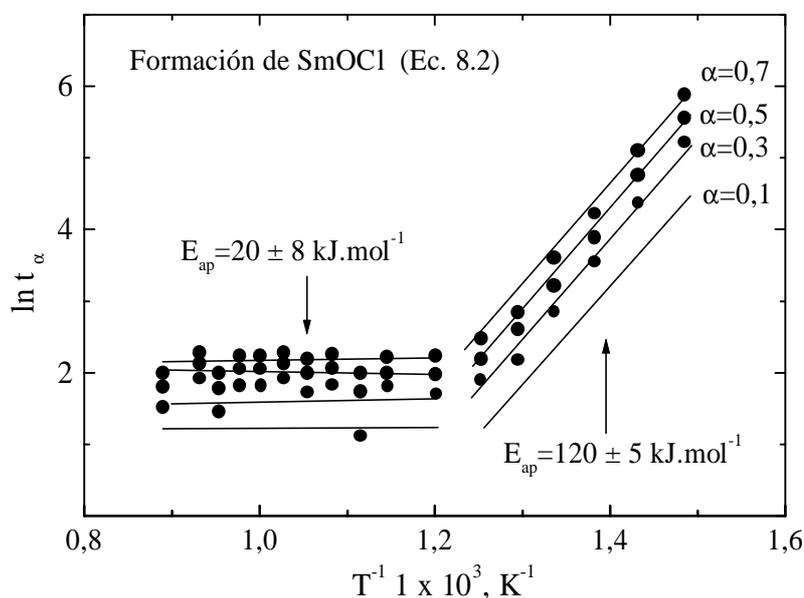


Figura 8.20: Cálculo de E_{ap} para 2 mg de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-C}(s)$ entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$. La estequiometría corresponde a la figura (8.2). El coeficiente f tiene el valor -7.131 en (8.2).

A $525\text{ }^\circ\text{C}$, las líneas de E_a presentan un quiebre (fig. 8.20). Los valores de E_{ap} calculados para el rango entre $525\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$ son del orden de $20 \pm 10\text{ kJ.mol}^{-1}$. Aunque sólo se muestran las curvas para $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ iguales a 0,1; 0,3; 0,5 y 0,7, los valores fueron calculados para varios $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ entre 0,1 y 0,9. Este valor de E_{ap} sugiere que la reacción está bajo fuerte influencia o control por transferencia de masa externa en este rango de temperaturas. Esta afirmación se encuentra en perfecto acuerdo con las curvas de las figuras 8.10 y 8.12 donde la velocidad de la reacción es prácticamente independiente de la temperatura.

Esta disminución en los valores de E_a con el aumento de la temperatura es un típico comportamiento de Arrhenius.

Los valores de E_{ap} encontrados indican un cambio en el régimen de control de la reacción: químico-mixto entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $525\text{ }^\circ\text{C}$ e influido por transferencia de masa externa entre $525\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$. Aunque la cloración directa de Sm_2O_3 tiene valores similares de E_a en este último rango y también arroja SmOCl como producto de reacción, los balances de masa en las curvas termogravimétricas y los ataques sobre la superficie del C confirman la ausencia de la cloración directa sobre la velocidad de carbocloración.

Un resumen de resultados se presenta en el cuadro 8.5.

Cuadro 8.5: Valores de E_{ap} para la formación de SmOCl y SmCl_3

Proceso	Rango de temperatura $^\circ\text{C}$	Rango de α	E_{ap} kJ.mol^{-1}
Formación de SmOCl	400-525	0,10-0,90	120 ± 5
	525-850	0,10-0,90	20 ± 8
Formación de SmCl_3	675-950	0,10-0,30	20 ± 8
	675-800	0,40-0,90	140 ± 5
	825-950	0,40-0,90	110 ± 10

8.8.2. Formación de SmCl_3

La formación de $\text{SmCl}_3(s, l)$ ocurre como una segunda etapa luego de la obtención de $\text{SmOCl}(s)$ a temperaturas superiores a $650\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura, no se obtiene una conversión total de $\text{SmOCl}(s)$ a SmCl_3 , como se muestra en la fig. 8.11 (c).

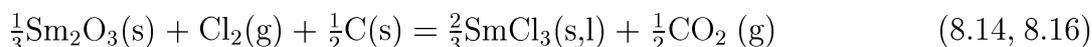
A temperaturas mayores, entre $675\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$, el tricloruro formado debería ser líquido ya que la temperatura de fusión de SmCl_3 es $681\text{ }^\circ\text{C}$ [38, 55]. El líquido, al coalescer desnuda la superficie de $\text{C}(s)$ y $\text{SmOCl}(s)$ lo cual favorece el transporte de las especies gaseosas y posterior ataque del SmOCl y hace posible que la velocidad de conversión del oxiclورو a tricloruro sea mayor.

A temperaturas menores a $650\text{ }^\circ\text{C}$, la formación de $\text{SmCl}_3(s)$ sobre el $\text{SmOCl}(s)$ no favorece el transporte de especies gaseosas y por ello la reacción no se completa, a pesar que el grado de reacción alcanzado podría ser mayor si se incrementa el contenido de C en la muestra.

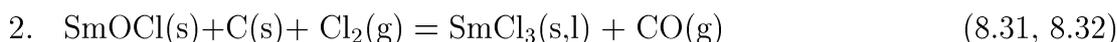
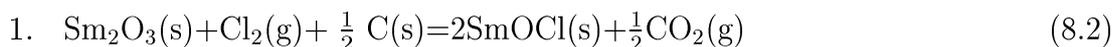
Entre $650\text{ }^\circ\text{C}$ y $725\text{ }^\circ\text{C}$, el esquema de reacción propuesto es el siguiente:



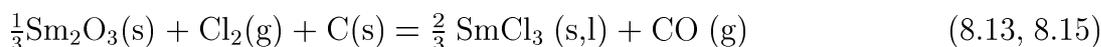
Obteniéndose como resultado de ambas la formación de SmCl_3 de acuerdo a:



Entre $725\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$, el esquema propuesto es el siguiente:



Obteniéndose como resultado de ambas etapas la formación de SmCl_3 de acuerdo a:



Las etapas propuestas, fueron confirmadas por balances de masa realizados sobre las curvas TG (fig. 8.10 y 8.12) y por análisis por DRX (fig. 8.11) y EDE (fig 8.9 y 8.13). Aunque el $\text{SmOCl}(s)$ fue detectado a temperaturas mayores a $850\text{ }^\circ\text{C}$ y en la superficie de los C se observan rastros de ataques químicos a bajos valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, los procesos tales como cloración directa y carbocloración (con más de una estequiometría posible) compiten por el control de la reacción y no es posible asignar una única estequiometría para la primera etapa. A pesar de ello, la formación de SmCl_3 se completa de acuerdo a la estequiometría de la ec. (8.13, 8.15).

Valores de E_{ap} para $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ entre 0,1 y 0,3

En este rango de valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, el valor de E_{ap} es $20 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, que se corresponde con la formación de SmOCl en la primera etapa. Este valor es similar para aquél de la formación de SmOCl a temperaturas entre $525\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$. Este valor de E_a indica gran influencia o control de reacción por transferencia de masa externa. Esta conclusión es avalada por los datos experimentales de la figura 8.14 (b) donde se observa el efecto de la falta de agotamiento gaseoso a bajos $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$ y por los datos del cuadro 8.4. donde los datos obtenidos de la ec. 2.11 y los experimentales confirman que la reacción está influenciada por transferencia de masa externa.

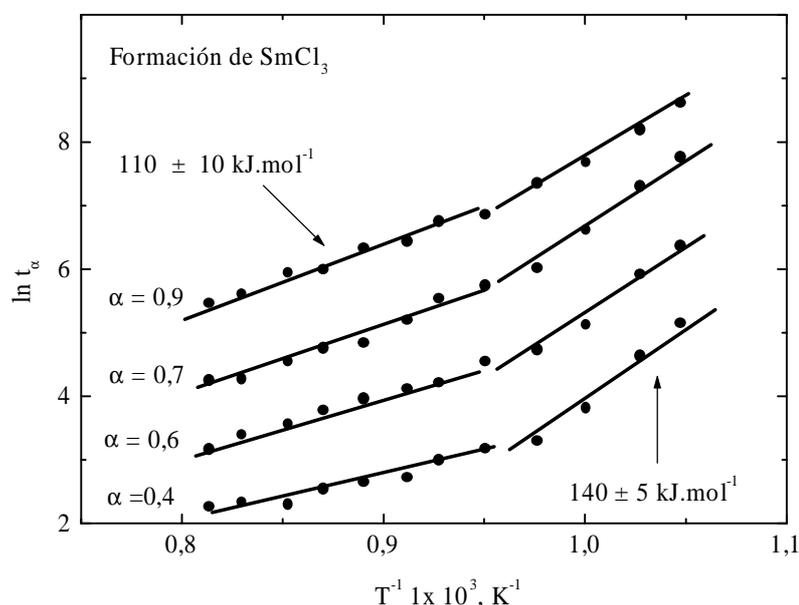


Figura 8.21: Cálculo de E_a para 2 mg de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-C}(s)$ entre 650°C y 950°C . Las estequiometrías consideradas corresponden a las ec.(8.14, 8.16) y ec. (8.15, 8.17). El coeficiente f toma los valores -2.71 y -2.37 , respectivamente.

Valores de E_{ap} para $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ entre 0.4 y 0.9

En este rango de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ el valor de E_a hallado es de $140 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. El incremento en E_a desde $20 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a bajos $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ hasta $140 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a altos valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ es asociado a un cambio en el mecanismo de reacción. Este cambio es el pasaje de la primera etapa (carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ para formar $\text{SmOCl}(s)$) a la segunda etapa (carbocloración de $\text{SmOCl}(s)$ para formar $\text{SmCl}_3(s, l)$).

El valor de E_{ap} hallado se corresponde con el de una reacción controlada por un régimen químico-mixto. Sin embargo, este valor de E_{ap} disminuye con el aumento de la temperatura a medida que ésta supera los 800°C llegando a un valor de E_{ap} igual a $110 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ como se observa en la figura 8.21. Este valor también se condice con control químico-mixto de la reacción. Entonces, podemos decir que la disminución en los valores de E_{ap} conforme la temperatura se incrementa está asociado a la creciente influencia de la transferencia de masa externa a altas temperaturas.

Esta conclusión es consistente con un comportamiento tipo Arrhenius para reacciones en serie, lo cual es confirmado por los resultados obtenidos de la figura 8.14 (b) donde esta etapa está influida por agotamiento gaseoso a la más alta temperatura y a altos valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$.

8.9. Resumen y conclusiones del capítulo

En este capítulo hemos analizado las interacciones presentes en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$. El análisis termodinámico del sistema no es sencillo debido a la gran cantidad de posibles reacciones involucradas, incluyendo la formación de productos intermedios de reacción. Como se analiza un rango de temperaturas que se extiende desde 200 °C hasta 950 °C la estequiometría podría no ser única. Para estimarla, se realizaron cálculos en equilibrio a diversas temperaturas. En estos cálculos, las especies favorecidas fueron $\text{SmCl}_3(s, l)$ y $\text{CO}(g)$ y $\text{CO}_2(g)$. La relación $\text{CO}(g)/\text{CO}_2(g)$ en función de la temperatura, aumenta en favor de la primera, siendo $\text{CO}(g)$ la especie mayoritaria a temperaturas superiores a 750 °C.

Los análisis preliminares mostraron la formación de distintos productos condensados en función de la temperatura. Las curvas TG isotérmicas muestran que la reacción global está formada por una o dos etapas. Análisis por DRX, EDE y balances de masa realizados a curvas TG isotérmicas entre 200 °C y 950 °C permitieron obtener la temperatura de inicio de reacción y las estequiometrías parciales y globales válidas a cada temperatura.

La temperatura de inicio obtenida para la carbocloración fue de 400 °C. Entre ésta y 625 °C, una etapa global fue hallada. A temperaturas mayores, se evidencia la presencia de la segunda etapa. La primera (carbocloración de Sm_2O_3) conduce a la formación de $\text{SmOCl}(s)$, la segunda (carbocloración de $\text{SmOCl}(s)$) a la formación de $\text{SmCl}_3(s, l)$.

La influencia de la transferencia de masa externa en la velocidad de carbocloración fue analizada a dos temperaturas, 400 °C y 950 °C. A la temperatura más baja, se encontró que la reacción no se halla influenciada por transferencia de masa externa. Sin embargo la influencia de este proceso, ya sea por transferencia convectiva de masa o por agotamiento gaseoso se hace evidente a temperaturas más altas.

El valor de E_{ap} correspondiente a la formación de SmOCl es de $120 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre 400 °C y 625 °C, a temperaturas mayores, entre 625 °C y 850 °C este valor es $20 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En la segunda etapa se forma SmCl_3 con la estequiometría de las ecs. (8.14, 8.16) entre 650 °C y 725 °C y con la estequiometría de las ecs. (8.13, 8.15) entre 750 °C y 950 °C. El valor de E_{ap} obtenido fue $140 \pm 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. A temperaturas mayores, entre 800 °C y 950 °C, los valores de E_{ap} disminuyen a $110 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aunque ambos valores de E_a indican que la reacción se halla bajo control químico-mixto, la disminución de E_a conforme la temperatura aumenta, indica una creciente influencia de transferencia de masa externa a las temperaturas más altas.

El efecto del contenido de C fue analizado para tres contenidos de C. Análisis no-isotérmicos mostraron que los efectos de la presencia de C se hacen notables a temperaturas superiores a 650 °C. Los análisis isotérmicos revelan que para %C menores al estequiométrico (4 % m/m en la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-C}(s)$) el aumento en el

contenido de C se refleja en un incremento tanto en el grado de reacción máximo alcanzado para un tiempo dado como en la velocidad de reacción. Para % de C mayores al estequiométrico, los valores de la velocidad de carbocloración se ven incrementados con el aumento del contenido de C. Este incremento es atribuido a la formación de intermediarios de reacción, cuya identidad no es discutida aquí.

Los alcances logrados en este sistema, serán discutidos en conjunto con los hallados en los sistemas de los capítulos 4,5,6 y 7, para evaluar la posibilidad de separación de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{CeO}_2(s)$ utilizando $\text{Cl}_2(g)$ -C(s) como agente de separación. Este tema será el núcleo del capítulo 12.

Capítulo 9

Evaporación de SmCl_3

9.1. Motivaciones para este estudio

Durante los estudios preliminares de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ con $\text{Cl}_2(g)$ (capítulo 8) se pudo determinar que a temperaturas superiores a 650°C , la reacción se completa en dos etapas, en la cuales se forman sucesivamente $\text{SmOCl}(s)$ y $\text{SmCl}_3(s, l)$.

Como la estequiometría de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ no era conocida, debieron realizarse balances de masa similares a los hechos para la carbocloración de $\text{CeO}_2(s)$ (capítulo 6). La oportunidad de realizar el estudio presentado en este capítulo surgió cuando de los análisis preliminares de cloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ con $\text{Cl}_2(g)$ en la presencia de $\text{C}(s)$ (capítulo 8) se determinó que se producían dos procesos sucesivos:

1. Formación de $\text{SmCl}_3(s, l)$ (producto final de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$).
2. Evaporación del $\text{SmCl}_3(s, l)$ formado.

Un esquema de ambos procesos, se presenta en la figura 9.1, la cual es análoga a la figura 4.1, correspondiente a la evaporación de $\text{CeCl}_3(l)$. En la misma, se muestra una curva TG típica del proceso de carbocloración de Sm_2O_3 a 950°C .

En el eje X se indica el tiempo transcurrido y en el eje Y Δm , el cambio de masa obtenido en la termobalanza, respectivamente. En el punto "A", la masa inicial de la muestra está formada por $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ y $\text{C}(s)$ en exceso estequiométrico con respecto al óxido. En ese instante, el $\text{Cl}_2(g)$ es introducido en el sistema. La carbocloración se lleva a cabo entre este punto y "C", en dos etapas. Como resultado, se produce una ganancia de masa (Δm), la cual representa la formación de un producto condensado. Este producto condensado es $\text{SmCl}_3(l)$. Su identidad fue confirmada por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía dispersiva en energía (EDE). No se hallaron restos de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ (agotado en el punto "B") ni de $\text{SmOCl}(s)$ (transformado totalmente al tricloruro en el punto "C").

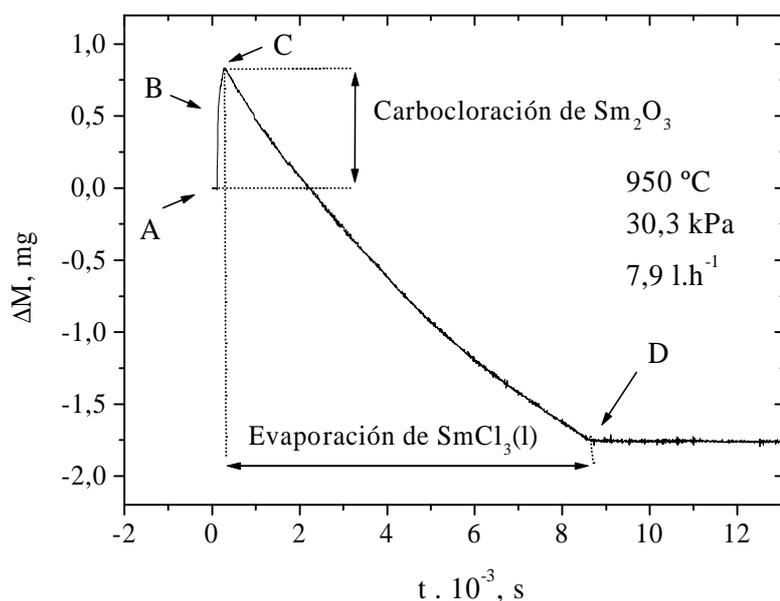


Figura 9.1: Curva termogravimétrica de la carbocloración de Sm_2O_3 a $950\text{ }^\circ\text{C}$. Entre los puntos “A” y “C” se lleva a cabo la carbocloración, con dos etapas sucesivas: (1) Formación de $\text{SmOCl}(s)$ entre “A” y “B” y (2) formación de $\text{SmCl}_3(l)$ entre “B” y “C”. Entre los puntos “C” y “D” ocurre la evaporación de SmCl_3 .

Los compuestos remanentes en el punto “C” son entonces, $\text{SmCl}_3(s, l)$ y $\text{C}(s)$ (que se hallaba en exceso estequiométrico sobre la masa inicial de Sm_2O_3). Entre el punto “C” y el punto “D” se produce una pérdida de masa, representada por el cambio negativo en Δm . Esto nos indica que el condensado formado en “C” se ha evaporado del sistema.

En el punto “C” el único sólido residual es $\text{C}(s)$, el cual estaba en exceso estequiométrico sobre la masa inicial de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$. Entonces, el proceso que transcurre entre los puntos “C” y “D” es la evaporación de $\text{SmCl}_3(s, l)$.

Este estudio ofrecía la posibilidad de formar un reactivo volátil como el $\text{SmCl}_3(s, l)$ “in situ” y en las mismas condiciones de flujo, temperatura y P_{Cl_2} que los de la evaporación de $\text{CeCl}_3(l)$. Estos resultados pueden ser comparados en función de las velocidades de evaporación de cada cloruro y por lo tanto establecer si es posible separar a alguno de ellos de una mezcla $\text{SmCl}_3\text{-CeCl}_3$ (cap. 12) a partir de la cloración de la mezcla inicial $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-CeO}_2(s)$. Este objetivo final animó la elaboración de este capítulo.

Aquí se discuten las características de la evaporación de $\text{SmCl}_3(l)$, estudiado por TG, se analiza su cinética en función de la temperatura entre $850\text{ }^\circ\text{C}$ y $950\text{ }^\circ\text{C}$ y

se considera el efecto del flujo total de gas a alta temperatura. Con los resultados hallados, se propone un modelo, análogo al de la evaporación de $\text{CeCl}_3(l)$ realizado en el capítulo 4, con el que se simula el proceso real. El capítulo finaliza con un resumen de los resultados más relevantes.

9.2. Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la evaporación de SmCl_3

Al igual que en el caso de la evaporación de CeCl_3 (§4.1), no se conocen trabajos realizados sobre la cinética de la evaporación del $\text{SmCl}_3(s, l)$, aunque sí se han hecho algunos estudios que reafirman la obtención de datos termodinámicos tales como la P_v de este cloruro [76]. Como se mencionara en el capítulo 4, el análisis de la separación de los cloruros de SmCl_3 y CeCl_3 puede ser mejorado u optimizado si se conoce la velocidad de la evaporación respectiva. Esto conduce a una mejor estimación de la separación de los productos a distintas temperaturas, favoreciendo el diseño de un modelo de flujo y de un reactor apropiado. El estudio de la cinética de la evaporación de SmCl_3 constituye el aporte original del presente capítulo.

9.3. Termogravimetría de la evaporación de SmCl_3

Como se mencionara en los capítulos 7 y 8, el SmCl_3 es higroscópico [38], por lo tanto, el manejo de muestras de este compuesto debe hacerse en ambientes carentes de humedad. El procedimiento utilizado para su preparación fue idéntico al descrito en el cap. 4 para el $\text{CeCl}_3(s, l)$. El SmCl_3 fue preparado por reacción de carbocloración de Sm_2O_3 (cap. 8) como se explica en la § 8.1 (cap. 8). La reacción se produce isotérmicamente entre los puntos “A” y “C” de la figura 9.1. Una vez formado el $\text{SmCl}_3(s, l)$ en este último punto, la medición termogravimétrica era seguida hasta el punto “D”), donde Δm alcanzaba un valor estable. Después de la remoción del crisol en el punto “C” el único reactivo remanente en el mismo era el exceso de $\text{C}(s)$ presente en la mezcla inicial $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{C}(s)$. Por lo tanto, en este capítulo analizaremos la evolución de la curva termogravimétrica de la figura 9.1 entre los puntos “C” y “D”. Las dos etapas anteriores fueron analizadas en detalle en el capítulo 8.

Aunque la existencia de dímeros en fase gaseosa es conocida para algunos cloruros de lantánidos [55] éste no es el caso del SmCl_3 , ya que a las temperaturas consideradas la única especie gaseosa presente es el monómero [76]. Por lo tanto, la evolución temporal de la evaporación de $\text{SmCl}_3(l)$ será expresada en función de este compuesto gaseoso.

Una forma aproximada de estimar las especies mayoritarias en equilibrio es a través de cálculos termodinámicos en esa condición. Si se considera que la carbocloración de Sm_2O_3 es un proceso mucho más rápido que la evaporación de $\text{SmCl}_3(l)$, lo cual puede ser observado en la figura 9.1 donde la carbocloración dura 171 s y la Evaporación dura $8,348 \cdot 10^3$ s (2 órdenes de magnitud mayor) podemos concluir que las especies gaseosas formadas durante los primeros minutos en que se produce la carbocloración ($\text{CO}(g)$ y $\text{CO}_2(g)$) pueden ser arrastradas por el flujo de $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{Ar}(g)$ y que a los efectos del cálculo de equilibrio, las especies presentes serán aquellas que conforman la atmósfera gaseosa $\text{Ar}(g)$, $\text{Cl}_2(g)$ y las posibles especies producto de la evaporación: $\text{SmCl}_2(g)$ y $\text{SmCl}_3(g)$. Cálculos en equilibrio realizados en este sistema gaseoso muestran que la relación $\text{SmCl}_3(g)/\text{SmCl}_2(g)$ es aproximadamente $1,1 \cdot 10^7$ [10] por lo que la sustancia predominante en la evaporación es el $\text{SmCl}_3(g)$. Por lo tanto, la reacción de evaporación estará dada por:



La ecuación (9.1) puede ser seguida por termogravimetría (§ 3.1.1). El cambio de masa puede ser expresado en función de α_{SmCl_3} , el grado de evaporación, como fue explicado en la sección § 2.1.1.

Los cambios de masa son expresados en función de la pérdida de masa de $\text{SmCl}_3(l)$ a través de:

$$\alpha_{\text{SmCl}_3} = -\frac{\Delta M}{m_{\text{SmCl}_3}} \quad (9.2)$$

En esta ecuación, α_{SmCl_3} , ΔM y $m_{0\text{SmCl}_3}$ representan el grado de reacción, el cambio de masa observado en la termobalanza y la masa inicial del SmCl_3 , respectivamente. Como experimentalmente se verifica que $\Delta M = \Delta m_{\text{SmCl}_3}$ podemos transformar la ec. 9.2. en:

$$\alpha_{\text{SmCl}_3} = -\frac{\Delta m_{\text{SmCl}_3}}{m_{0\text{SmCl}_3}} \quad (9.3)$$

Entonces, la velocidad de evaporación puede expresarse como:

$$R_{\text{evap,SmCl}_3} = -\frac{d\alpha_{\text{SmCl}_3}}{dt} = -\frac{1}{m_{0\text{SmCl}_3}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (s^{-1}) \quad (9.4)$$

Esta ecuación puede expresarse en función de la desaparición de $\text{SmCl}_3(l)$ como:

$$r_{\text{evap,SmCl}_3} = -R_{\text{evap,SmCl}_3} m_{0\text{SmCl}_3} \quad (mg \text{ SmCl}_3 \cdot s^{-1}) \quad (9.5)$$

9.4. Efecto de la temperatura

El efecto de esta variable fue estudiado entre $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ y $950 \text{ } ^\circ\text{C}$ para masas de 2,55 mg, en atmósfera $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{Ar}(g)$ bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y bajo un flujo total de gas de $7,9 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. Las curvas correspondientes se muestran en la fig. 9.2.

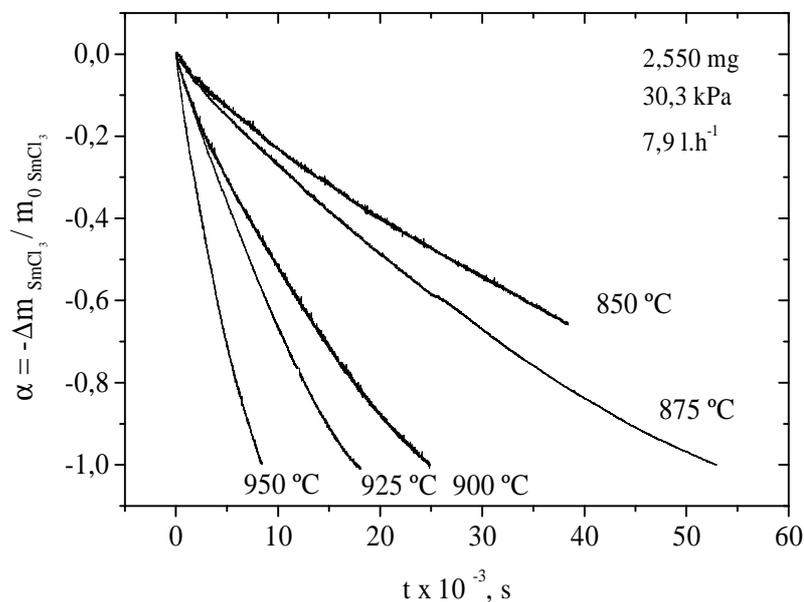


Figura 9.2: Efecto de la temperatura en la evaporación de SmCl_3 .

En dicha figura, se observa un marcado incremento de la velocidad de evaporación a medida que la temperatura se incrementa, esto es debido al incremento en los valores de P_{SmCl_3} . La dependencia de la P_{SmCl_3} con la T puede obtenerse a partir de la siguiente expresión [10]:

$$\log P(\text{Pa}) = 10,386 - 12685.T^{-1} \tag{9.6}$$

Los valores de interés para esta variable se muestran en el cuadro 9.1.

Cuadro 9.1: Valores de P_{SmCl_3} a las temperaturas de interés

$T.(^{\circ}C)$	$P_{\text{SmCl}_3}(\text{Pa})$
950	1.0270
925	0.6280
900	0.3705
875	0.2187
850	0.1239

En la figura 9.3 se muestra el cálculo de E_a para este proceso, de acuerdo al procedimiento descrito en § 2.3.4.

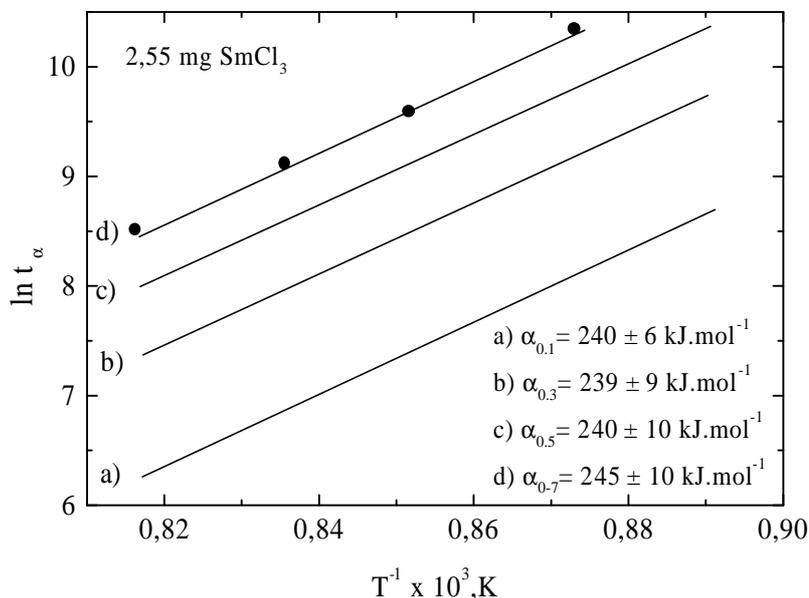


Figura 9.3: E_{ap} para la evaporación de SmCl_3 .

Puede notarse que las rectas de E_{ap} son prácticamente paralelas a todas temperaturas, lo que nos indica que el mecanismo por el cual transcurre el proceso es el mismo. Aunque sólo se muestran 4 curvas, los cálculos de E_{ap} se hicieron para diversos valores de α_{SmCl_3} entre 0,1 y 0,9. El valor de E_{ap} obtenido para este proceso es de $240 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

El valor correspondiente al cambio de entalpía para la evaporación de SmCl_3 en vacío es del orden de 238 kJ.mol^{-1} a $950 \text{ }^\circ\text{C}$ [10] y 247 kJ.mol^{-1} a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [10]. A diferencia del resultado obtenido para el CeCl_3 en el capítulo 4, en este capítulo ambos valores son aproximadamente iguales, independientemente de las condiciones en que fueron obtenidos, lo que implica que para este cloruro los valores de equilibrio [10] son similares a los obtenidos en condiciones dinámicas. Si esto es así, la velocidad de evaporación debería ser aproximadamente independiente del flujo total de gas. Discutiremos este punto en la próxima sección.

9.5. Efecto del flujo total de gas

En la figura 9.4 se muestra el efecto de la variación del flujo total de gas sobre la velocidad de evaporación de $\text{SmCl}_3(l)$. Puede observarse que un aumento sucesivo del flujo total de gas desde $2,1 \text{ l.h}^{-1}$ (curva 1) a $4,55 \text{ l.h}^{-1}$ (curva 2) y por último a $7,9 \text{ l.h}^{-1}$ (curva 3) no se traduce en una variación apreciable de la velocidad de

evaporación.

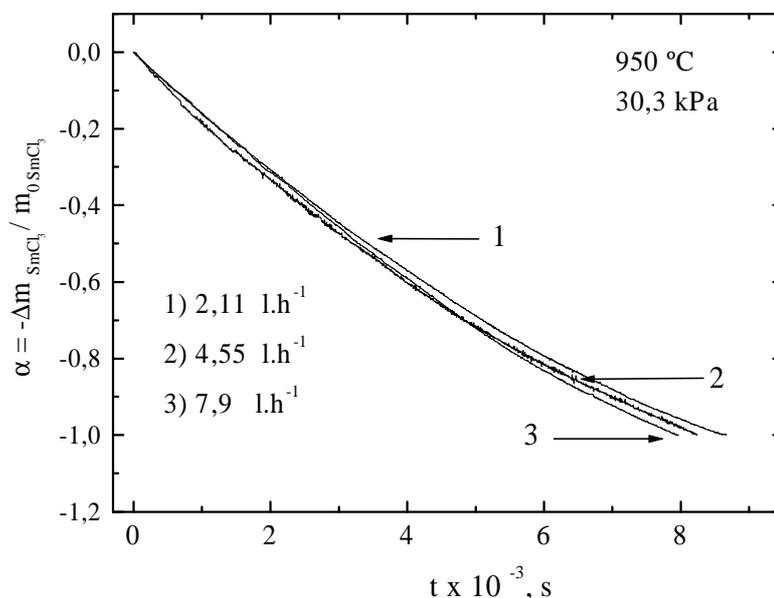


Figura 9.4: Efecto del flujo total de gas en la evaporación de $SmCl_3$.

Si consideramos que este estudio ha sido hecho a 950 °C, la temperatura más alta disponible en el sistema experimental y que aún a estas temperaturas no se manifiesta ninguna influencia del flujo total de gas sobre la velocidad de reacción, podemos asumir que las condiciones de flujo para este sistema estarán fuera de la influencia de las condiciones dinámicas del sistema. Esto nos dice que la evaporación de $SmCl_3(g)$ se realiza en condiciones cercanas al equilibrio, lo cual es razonable, por dos motivos:

1. La disposición experimental de la muestra, en la cual la esfera líquida está dentro de un crisol cuyo borde superior se ubica a 3-4 mm de la superficie de la esfera y por lo tanto es posible que el gas estancado en el crisol simule muy bien condiciones de equilibrio, estableciendo una capa límite lo suficiente representativa como para que se cumplan las condiciones de difusión de $SmCl_3(g)$ con un gradiente de presión cuya presión de equilibrio es la presión en la superficie y la presión en el seno del gas es cero.
2. La baja $P_{v,SmCl_3}$ de este compuesto a estas temperaturas [66], que alcanza como máximo $1,02 \cdot 10^{-2}$ kPa a 950 °C o lo que es equivalente un bajo valor de fuerza impulsora para la evaporación.

9.6. Cinética de evaporación

Al igual que lo sucedido con el CeCl_3 (cap. 4), las observaciones hechas a temperatura ambiente, de muestras de SmCl_3 parcialmente evaporadas evidencian que el SmCl_3 se evapora a partir de una esfera compacta formada durante la carbocloración de Sm_2O_3 (cap. 8). La forma de la esfera es retenida cuando la muestra es extraída del crisol a TA.

Si tenemos en cuenta que el rango de temperaturas de este estudio es superior a la temperatura de fusión del SmCl_3 ($681,19^\circ\text{C}$) [55] es posible establecer una analogía con el caso del CeCl_3 del capítulo 4 y representar a las muestras como esferas líquidas durante el proceso de evaporación. Estas esferas están caracterizadas por su radio r .

Como se analizara en el capítulo 4, la esfera apenas formada, establece un equilibrio líquido-gas en su superficie. Como el sistema termogravimétrico § 3.1.1 es abierto y en flujo y por ende los productos de reacción son arrastrados fuera del sistema, el valor de P_{SmCl_3} disminuye a medida que nos alejamos de la superficie, tendiendo a cero en el seno del gas.

Esta diferencia en el potencial químico en el gas entre ambos valores de P_{SmCl_3} , obliga al $\text{SmCl}_3(g)$ a difundir hacia el seno del gas, el cual está conformado por una mezcla $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{Ar}(g)$.

Como fue descrito en la § 2.3 y análogamente a la § 4.5, debido al rozamiento generado en la superficie, se forma una capa límite, la cual concentra toda la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa § 2.3. Un esquema de este proceso puede verse en la figura 9.5, debe notarse la clara analogía con la figura 4.4.

De manera análoga al capítulo 4, podemos inferir que a medida que la esfera se evapora, su radio disminuye. Esta evolución temporal puede modelarse en función del grado de evaporación (ec. 9.3). Este modelo se desarrolla a continuación.

9.6.1. Hipótesis

1. El $\text{SmCl}_3(l)$ se evapora en el rango de temperaturas considerado en este estudio [76] según la ec. (9.1)
2. El contenido de carbono no influye sobre la cinética de la evaporación. Esta hipótesis es razonable, ya que el contenido de carbono no supera el 4% de la masa inicial de $\text{SmCl}_3(l)$.
3. La muestra líquida está representada geoméricamente por una gota esférica de masa m_{SmCl_3} . Se supone que es compacta, sin presencia de burbujas.
4. Debido a la falta de datos bibliográficos, que establezcan correlaciones para la variación de $\rho_{\text{SmCl}_3}(l)$ y $\rho_{\text{SmCl}_3}(s)$ se supone que el valor de esta última se

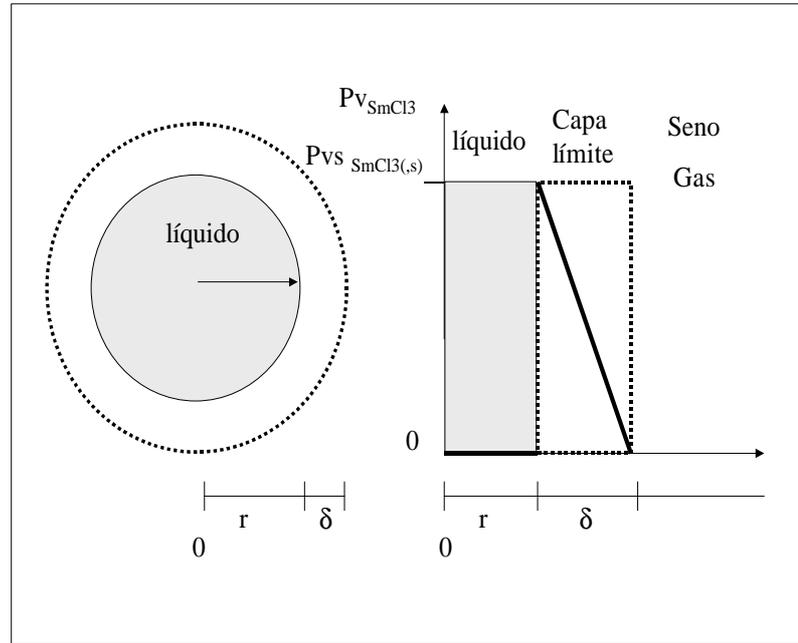


Figura 9.5: Modelo descriptivo de la evaporación de $SmCl_3(l)$

mantiene constante en el rango de temperaturas de estudio y es igual a aquella del sólido a temperatura ambiente ($4,46 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [56].

5. La P_{SmCl_3} en la superficie de la muestra (representada por la gota esférica) corresponde a la $P_{v,SmCl_3}$ calculada con la ec. (9.6) y la P_{SmCl_3} en el seno del gas es igual a cero.
6. El sistema es isotérmico.
7. Los gases de la mezcla $Cl_2(g)$ - $Ar(g)$ son insolubles en la gota de $SmCl_3(l)$.
8. Se supone difusión contraequimolar [57].

9.6.2. Datos calculados

1. Como la gota es una esfera líquida, V está representado como:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r)^3 \text{ (cm}^3\text{)} \quad (9.7)$$

2. La masa total de la muestra es:

$$m_{SmCl_3} = \rho_{SmCl_3} \cdot V \text{ (mgSmCl}_3\text{)} \quad (9.8)$$

donde ρ_{SmCl_3} representa la densidad de $\text{SmCl}_3(l)$ $\frac{\text{mg}}{\text{cm}^3}$ y V es el volumen (cm^3) de la gota líquida.

3. El área de la interfase entre la gota líquida y el gas que lo rodea es el área de la esfera:

$$A = 4\pi r^2 (\text{cm}^2) \quad (9.9)$$

donde r es el radio de la gota líquida.

9.6.3. Descripción matemática

La reacción de evaporación puede ser representada por:

$$-\frac{dN_{\text{SmCl}_3(l)}}{dt} = \frac{dN_{\text{SmCl}_3(g)}}{dt} (\text{moles}_{\text{SmCl}_3} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (9.10)$$

donde (l) y (g) indican los estados líquido y gas y las derivadas respectivas indican la variación de $\text{SmCl}_3(l)$ y $\text{SmCl}_3(g)$.

Reemplazando la ec. (9.7) en la ec.(9.8), derivando miembro a miembro respecto del tiempo, podemos expresar la variación de masa de $\text{SmCl}_3(l)$, (lado izquierdo de la ec 9.10) como:

$$-\frac{1}{4\pi \cdot r^2} \cdot \frac{dN_{\text{SmCl}_3(l)}}{dt} = \frac{\rho_{\text{SmCl}_3(l)}}{P_{\text{FSmCl}_3}} \cdot \frac{dr}{dt} (\text{moles}_{\text{SmCl}_3} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (9.11)$$

Suponiendo que la única resistencia a la transferencia de masa es la difusión en la capa límite gaseosa que rodea a la gota de líquido, podemos expresar el lado derecho de la ec.(9.10) como:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_{\text{SmCl}_3(g)}}{dt} = k_g \frac{(P_{\text{SmCl}_3s} - P_{\text{SmCl}_3sg})}{R_g \cdot T} (\text{moles}_{\text{SmCl}_3} \cdot \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (9.12)$$

donde

$$k_g = \frac{D_{\text{SmCl}_3-\text{Cl}_2-\text{Ar}} (2,0 + 0,6R_e^{\frac{1}{2}} S_c^{\frac{1}{3}})}{r} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (9.13)$$

En la ec. (9.12), k_g es el coeficiente global de transferencia de masa y en la ec. (9.13), $D_{\text{SmCl}_3-\text{Cl}_2-\text{Ar}}$ representa el coeficiente de difusión de $\text{SmCl}_3(g)$ en la mezcla ternaria $\text{SmCl}_3(g)$ - $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{Ar}(g)$.

Como puede observarse, el lado derecho de la ec. (9.12) es similar a la ec (2.11). El coeficiente de transferencia de masa global adquiere esta dependencia con el radio para partículas pequeñas del orden de 5 mm. [15] En la ec. (9.13) se supone que el valor de la P_{SmCl_3s} está dado por la ec. (9.6) y la P_{SmCl_3sg} , el valor de presión de este cloruro en el seno del gas, es igual a cero, tal como se indica en la fig. 9.5.

El gradiente de potencial químico de $SmCl_3$ en el gas, $\mu_{SmCl_3}^g$ adquiere la forma de gradiente de presión, lo que impulsa la formación de $SmCl_3(g)$ en la ec. (9.11). Este gradiente de presión es distinto a cada temperatura evaluada y su funcionalidad con T está dada por las ec. (9.6). Considerando que la interfase es la superficie de una esfera, el área de transferencia es $A = 4\pi r^2$ de acuerdo a la ec. (9.7), igualando las ec. (9.11) y (9.12), obtenemos:

$$-r.dr = k'_g.dt \tag{9.14}$$

donde

$$k'_g = \frac{D_{SmCl_3-Cl_2-Ar}(2,0 + 0,6R_e^{\frac{1}{2}}S_c^{\frac{1}{3}}).PF(SmCl_3)(P_{SmCl_3s} - P_{SmCl_3sg})}{R_g.T.\rho_{SmCl_3(l)}} \tag{9.15}$$

En la ec. (9.15) consideramos que P_{SmCl_3sg} es cero y que la P_{SmCl_3s} está dada por la ec. (9.6).

Integrando la ec. (9.15):

$$-\int_{r_0}^r dr = \int_0^t k'_g.dt \ (s) \tag{9.16}$$

y resolviendo para los límites de integración fijados:

$$t = -\frac{1}{k'_g}(r^2 - r_0^2) \ (s) \tag{9.17}$$

De manera análoga a lo realizado en el capítulo 4, podemos establecer la siguiente relación entre r y α_{SmCl_3} :

$$\alpha_{SmCl_3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \tag{9.18}$$

Reemplazando la ec. (9.18) en la ec. (9.17). obtenemos:

$$t = \frac{r_0^2}{2.k'_g} \cdot (1 - (1 - \alpha_{SmCl_3})^{\frac{2}{3}})(s) \tag{9.19}$$

Cuando $r = 0$, $\alpha=1.0$, entonces la ec.(9.19). se transforma en:

$$\tau = \frac{r_0^2}{2.k'_g}(s) \tag{9.20}$$

En esta ecuación, τ que tiene un significado análogo al de la ec. (4.20), indica el momento en que la muestra de $SmCl_3(l)$ se evaporó totalmente del crisol. Este valor puede ser experimentalmente obtenido de la fig. 9.2.

Si dividimos m.a.m las ec. (9.19) y ec. (9.20) obtenemos:

$$\frac{t}{\tau} = (1 - (1 - \alpha_{\text{SmCl}_3})^{\frac{2}{3}}) \quad (9.21)$$

La ec. (9.21), análoga a la ec. (4.21), tiene las mismas ventajas que aquella: relaciona dos variables experimentales observables tal como se puede comprobar en la figura 9.2. El único parámetro del modelo (τ) puede obtenerse del valor de la pendiente de la ec. (9.21).

9.6.4. Ajuste de los datos experimentales

En la figura 9.6 se muestran las rectas obtenidas por el ajuste de las curvas experimentales de la figura 9.2 de acuerdo al modelo propuesto (ec. 9.21). Un resumen de los resultados se puede ver en el cuadro 9.3.

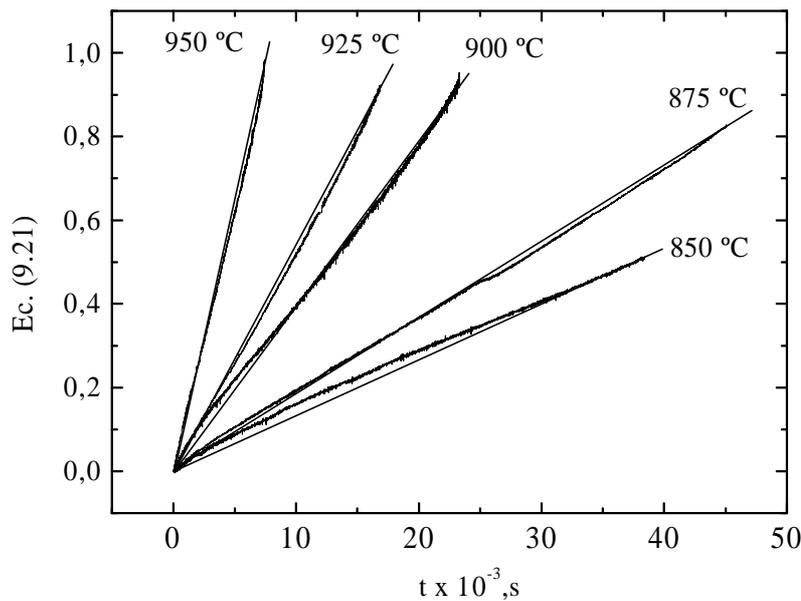


Figura 9.6: Aplicación del ajuste (ec. 9.21) a los datos experimentales de la figura 9.2.

En este cuadro, la primera columna indica la temperatura de la curva ajustada, que se corresponde con la curva de la figura 9.2. La segunda columna contiene τ obtenido de las curvas experimentales de la figura 9.2. La tercera columna nos muestra el τ obtenido aplicando el modelo, que se obtiene de la pendiente de cada curva en la la figura 9.6. El valor R es el coeficiente de correlación de mínimos cuadrados

Cuadro 9.2: Resultados obtenidos del modelo de evaporación de SmCl_3

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	$\tau(\text{experimental})(s)$	$\tau(\text{modelo})(s)$	R	Rango de Ajuste de α
950	$7,44 \cdot 10^3$	$7,69 \cdot 10^3$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
925	$1,76 \cdot 10^4$	$1,85 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
900	$2,40 \cdot 10^4$	$2,44 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
875	$5,16 \cdot 10^4$	$5,49 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
850	—	$7,87 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-0,65)

que corresponde al ajuste de cada curva en la figura 9.6. y la última columna nos muestra el rango de ajuste del modelo respecto de los datos experimentales que se muestran en la figura 9.2.

9.6.5. Observaciones a los ajustes experimentales

Al igual que lo sucedido en la descripción de la cinética de evaporación de CeCl_3 tratada en el capítulo 4, los ajustes de los datos experimentales de la figura 9.6. (análoga a la 4.5) muestran desviaciones menores a la línea recta, lo cual es atribuido a la modelización de la muestra por una esfera líquida que se halla flotando libremente en el gas, la cual no representa exactamente la situación experimental. La muestra en realidad ocupa un crisol y la geometría de la transferencia de masa se ve afectada. Sin embargo pueden hacerse correcciones a este esquema de transferencia de masa [21], de manera tal de aproximar la descripción al sistema real.

El ajuste de los datos experimentales nos da como resultado un parámetro τ que contiene a k'_g , cuyos valores se muestran en el cuadro 9.3. En estos cálculos $r_0 = 0.052$ cm.

 Cuadro 9.3: Valores de k'_g obtenidos a partir de los ajustes experimentales.

T ($^{\circ}\text{C}$)	$k'_g \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
950	$1,750 \cdot 10^{-7}$
925	$7,308 \cdot 10^{-8}$
900	$4,401 \cdot 10^{-8}$
875	$2,531 \cdot 10^{-8}$
850	$1,717 \cdot 10^{-8}$

9.6.6. Simulación a otras temperaturas

A partir de los datos de k'_g obtenidos en el cuadro 9.3, podemos establecer una regresión que nos indique cuál es el valor de este parámetro a otras temperaturas. Esto nos permitiría simular la evaporación de SmCl_3 en otras condiciones.

En la figura 9.7 se muestra la regresión polinómica de los datos experimentales de k'_g en función de la temperatura. La regresión en esta figura es ajustada por un polinomio cuya expresión de ajuste es la siguiente:

$$k'_g = -5,04,10^{-4} + 1,31,10^{-6} \cdot T - 1,14,10^{-9} \cdot T^2 + 3,31,10^{-13} \cdot T^3 \quad (9.22)$$

En el cuadro 4.4 se muestran los resultados de la regresión para tres temperaturas intermedias. En la figura 9.8 se muestra la simulación según esta cinética de evaporación de $\text{SmCl}_3(\text{l})$ a cada una de estas temperaturas. En la ordenada, se grafica t y en la abscisa se muestra α_{SmCl_3} obtenido de acuerdo a la ec.(9.21).

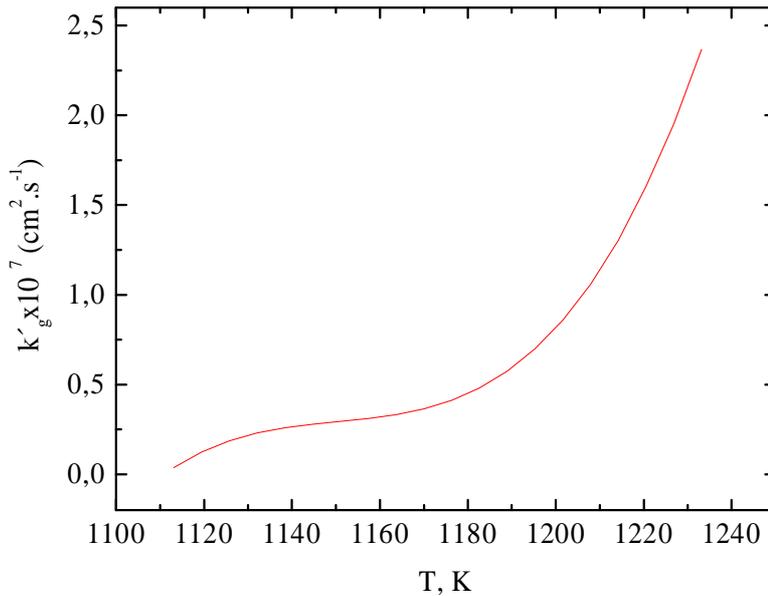


Figura 9.7: Ajuste polinómico de k'_g en función de $T(\text{K})$.

Cuadro 9.4: Parámetros utilizados en la simulación

$T, (^{\circ}\text{C})$	τ	$k'_g \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
940	$1,009 \cdot 10^4$	$1,33 \cdot 10^{-7}$
910	$2,999 \cdot 10^4$	$4,5098 \cdot 10^{-8}$
890	$5,0592 \cdot 10^4$	$2,672 \cdot 10^{-8}$

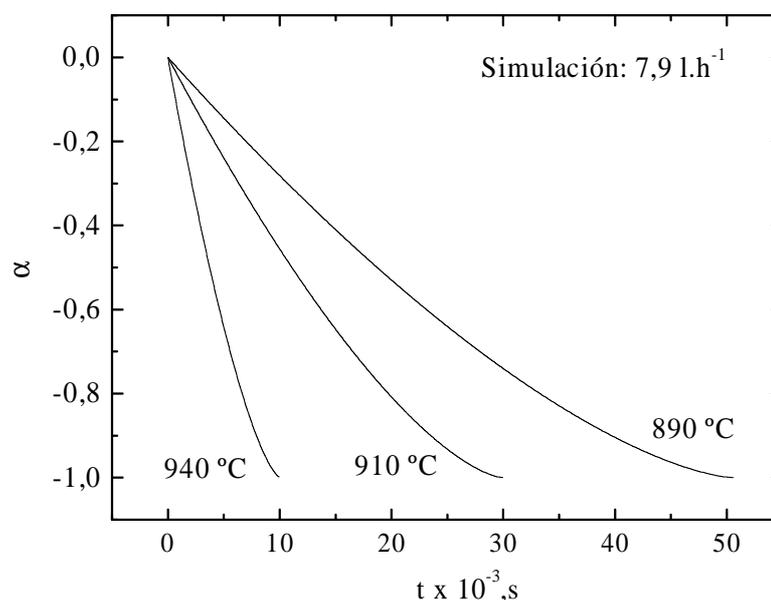


Figura 9.8: Simulación para 2,55 mg a distintas temperaturas.

De la simulación de la fig 9.8 podemos observar, que las temperaturas intermedias simuladas caen dentro de los valores experimentales. La forma de la curvas simuladas, es también similar a aquellas experimentales mostradas en la fig. 9.2. En la figura 9.9 se muestran las curvas experimentales y las curvas simuladas por el ajuste de datos para las mismas condiciones.

Puede observarse gráficamente la coincidencia entre ambos conjuntos de curvas. Las desviaciones observadas son debidas a las diferencias entre la gota líquida idealizada en el modelo y la realidad experimental donde la gota está situada dentro de un crisol.

Las hipótesis para modelizar la evaporación de SmCl_3 de acuerdo a este ajuste podrían extenderse hasta temperaturas del orden de 681°C , la temperatura de fusión de SmCl_3 [55]. Este hecho resulta de utilidad, ya que en el orden práctico, la velocidad de evaporación a temperaturas menores de 825°C es muy baja (lo

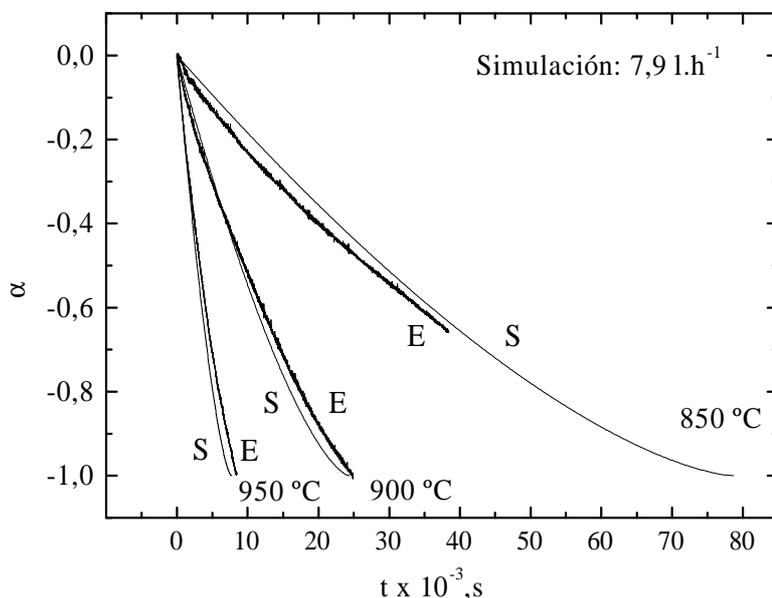


Figura 9.9: Comparación entre algunas curvas experimentales y las simuladas. “E” representa a las curvas experimentales y “S” a las simuladas.

cual está directamente relacionado con la P_{v,SmCl_3} a estas temperaturas) y podría simularse la evaporación sin necesidad de llevar a cabo la medición.

9.7. Resumen y conclusiones del capítulo

La posibilidad del estudio de la evaporación de $\text{CeCl}_3(l)$ en el capítulo 4, las similitudes establecidas entre las carbocloraciones de Sm_2O_3 (capítulo 8) y $\text{CeO}_2(s)$ (capítulo 6) que permitían la oportunidad de preparar muestras de SmCl_3 anhidras y la posibilidad de analizar la separación de los cloruros entre sí a través de la evaluación de la velocidad de evaporación de SmCl_3 y CeCl_3 dieron origen a este capítulo, donde se ha estudiado la evaporación de SmCl_3 en función de la temperatura. Entre los resultados más relevantes, se obtuvo la E_{ap} del proceso: $240 \pm 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

En forma análoga al capítulo 4, en este capítulo también se describe la cinética de la evaporación del cloruro, a partir del ajuste de los datos experimentales. Como resultado, se ha podido simular la evaporación del SmCl_3 a temperaturas diferentes a las medidas experimentalmente.

Los resultados hallados en este capítulo serán considerados cuando se evalúe la separación de los dos cloruros producto de la cloración de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{CeO}_2(s)$ - $\text{C}(s)$, tema que será núcleo del capítulo 12.

Capítulo 10

Descomposición térmica de SmOCl

10.1. Motivaciones para este estudio

El SmOCl es un producto de la cloración (capítulo 7) y de la carbocloración (capítulo 8) de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$. Este producto no es térmicamente estable y se descompone con el calentamiento. La estequiometría de la descomposición varía de acuerdo a la atmósfera gaseosa en la que se lleva a cabo. Por lo tanto, uno de los compuestos de Sm, el $\text{SmCl}_3(g)$, puede aparecer entre los posibles productos de descomposición en fase gaseosa a partir de un sistema conformado previamente por el óxido.

Esta idea, en línea con la búsqueda de un método de separación para la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(g)$ - $\text{CeO}_2(g)$, es explorada con la intención de encontrar un método de separación del Sm_2O_3 en un sólo paso.

El estudio, utilizando muestras de SmOCl (s) entre 20 y 40 mg, fue realizado en el equipo gravimétrico (§ 3.1.3) bajo modalidad “batch” en atmósfera con oxígeno en exceso (aire) con un flujo total de aire de $3,73 \text{ l.h}^{-1}$ (CNTP). Como la estequiometría de la reacción de descomposición no es conocida en el rango entre 600°C y 950°C debieron realizarse balances de masa y análisis de los productos obtenidos utilizando DRX y EDE para estimarla.

La cinética de la descomposición térmica del SmOCl(s) no ha sido estudiada y no se conoce ni su estequiometría en atmósfera de aire ni tampoco sus productos de reacción. El análisis de estos temas constituyen el aporte original del presente capítulo. El mismo finaliza con un resumen de los resultados más relevantes.

10.2. Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la descomposición térmica de SmOCl

No se conocen trabajos que evalúen la cinética de la descomposición térmica de SmOCl(s) a alta temperatura. La relevancia de su estudio en esta tesis está orientada a determinar a que temperatura comienza a ser inestable este producto, y poder especificar si existe la posibilidad de obtener alguno de los cloruros a partir de su descomposición. Por otro lado, en general, la descomposición térmica de cualquier cloruro u oxiclورو de lantánidos en distintas atmósferas [85, 86] lleva a la obtención final de su óxido o carbonato respectivos. Estos óxidos, en general de fórmula Ln_2O_3 , pueden presentarse en más de una fase a temperaturas inferiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Este otro aspecto, relativo a las características estructurales del óxido formado, es de gran interés para la ciencia de materiales, ya que es muy utilizado como reactivo en la fabricación de catalizadores, imanes duros, nuevos materiales cerámicos, etc [87, 88, 89].

Aunque se han utilizado diversos precursores para sintetizar polvos de Sm_2O_3 [5, 90, 91], no se tiene conocimiento de la síntesis de este óxido a partir de la descomposición térmica de SmOCl(s). Entonces, este tema brinda un aporte original y una nueva visión de las aplicaciones del producto obtenido, lo cual es un aliciente suficientemente válido para su estudio.

10.3. Síntesis de SmOCl por cloración directa

El SmOCl utilizado en este capítulo fue sintetizado por cloración directa de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ con $\text{Cl}_2(g)$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando el sistema gravimétrico (§3.1.3). El SmOCl obtenido fue identificado por DRX.

El difractograma experimental correspondiente a este reactivo, se muestra en la figura 10.1 (a), junto con el difractograma patrón de SmOCl [77] (10.1 b). El análisis de los difractogramas obtenidos permiten aseverar que el oxiclورو pertenece al sistema cristalino tetragonal cuya simetría se corresponde con la del Grupo Espacial $P4/nmm$ con parámetros de red a, b iguales a $3,928\text{ \AA}$ y c igual a $6,721\text{ \AA}$ con un volumen de celda de $106,6\text{ \AA}^3$ y $Z = 2$. Los átomos en la estructura se ubican en las siguientes posiciones: Sm (2c), O (2a) con $z=0,170$ y Cl (2c) $z=0,63$ [92].

En la figura 10.2 se muestra una imagen MEB de este producto. Las partículas fueron identificadas por EDE. Puede observarse que la morfología del SmOCl obtenido por cloración directa, polvo poroso con partículas en forma de placas superpuestas, es muy similar a la del Sm_2O_3 original (figura 3.9).

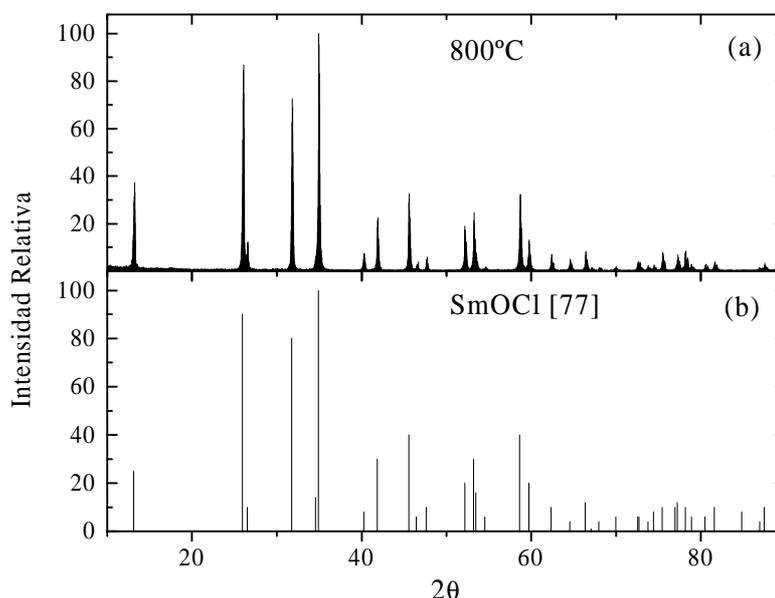


Figura 10.1: a) Difractograma experimental del SmOCl obtenido por cloración directa. b) Patrón de difracción correspondiente al SmOCl [77].

10.4. Análisis preliminar de la descomposición térmica de SmOCl

10.4.1. Productos de reacción y estequiometría

Para determinar los productos de reacción y estequiometrías de descomposición del SmOCl, (figura 10.3 b), se realizaron análisis isotérmicos a 950 °C en aire. El difractograma experimental de los productos a esta temperatura se muestra en la figura 10.3 (a). Las líneas de difracción presentes fueron identificadas con los patrones correspondientes a dos fases pertenecientes al Sm₂O₃: cúbica [51] y monoclinica [93]. En este trabajo respetaremos la simbología tradicional utilizada en la literatura para representar a las distintas fases de los sesquióxidos de lantánidos, donde las letras (A), (B) y (C) son asociadas a las fases hexagonal, monoclinica y cúbica, respectivamente [5]. Los patrones de difracción de las fases cúbica y monoclinica del Sm₂O₃ se muestran en las figuras 10.3 (c) y (d). Las características cristalográficas de cada una de estas fases se resumen en el cuadro 10.1. En la figura 10.4 se muestra una imagen MEB del óxido de Sm₂O₃ de la muestra correspondiente al difractograma experimental de la Figura 10.3 (a). La estructura monoclinica [94] tiene un volumen de celda de $V = 448,8 \text{ 3 \AA}^3$ y $Z = 6$ con los átomos distribuidos en las siguientes

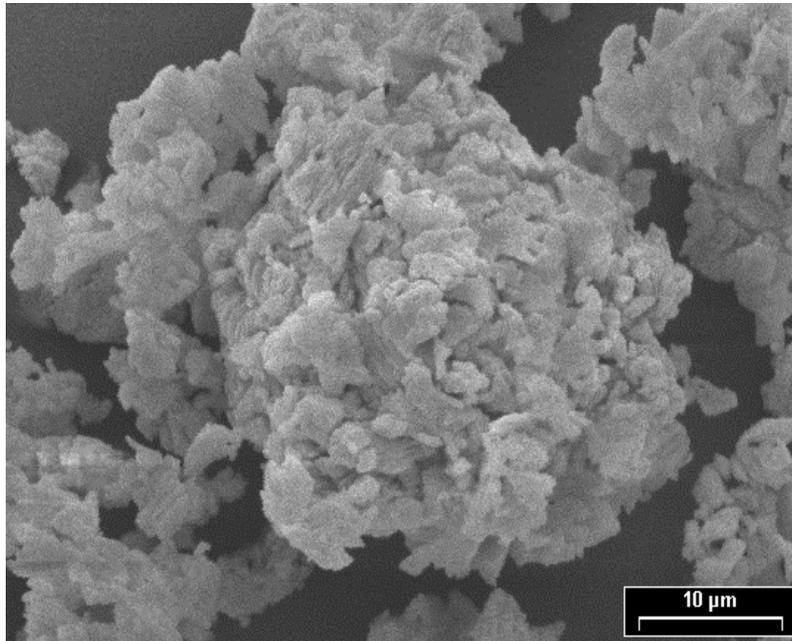


Figura 10.2: Imagen MEB del SmOCl obtenido por cloración directa

Cuadro 10.1: Estructura de las fases cristalinas cúbica [51] y Monoclínica [94] de Sm_2O_3 .

Fase cristalina	Grupo espacial	Parámetros de Celda			α	β	γ
		a	b	c			
Cúbica(C)	$Ia\bar{3}$	10,92	10,92	10,92	90	90	90
Monoclínica(B)	$C2/m$	14,17	3,628	8,855	90	100,03	90

posiciones Sm1:(4i), Sm2: (4i), Sm3: (4i), O1: (4i), O2: (4i), O3: (4i), O4: (4i) y O5: (2b) . La estructura cúbica tiene un volumen de celda $V = 1301,17 \text{ \AA}^3$ y $Z = 1$ con los átomos ocupando las siguientes posiciones Sm1:(8b), Sm2 (24d) y O (48e).

Dos conclusiones importantes podemos extraer de la figura 10.3:

- Uno de los productos de la descomposición térmica del $\text{SmOCl}(s)$ es $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$.
- Este óxido se presenta en al menos dos fases cristalinas.

Los balances de masa practicados a otras temperaturas nos permiten concluir que la reacción de descomposición de SmOCl en aire se lleva a cabo con la siguiente estequiometría global:

