

Capítulo 6

Carbocloración de CeO_2

En este capítulo se analizan las interacciones producidas en el sistema $\text{CeO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{C}(s)$ con el fin de determinar los productos de reacción, la estequiometría y los regímenes cinéticos involucrados en el mismo. Para una mejor comprensión de los resultados, éstos serán discutidos en conjunto con algunos de los resultados analizados en los dos capítulos anteriores.

Los reactivos y productos fueron analizados por DRX (§ 3.2) y MEB (§ 3.3). Para analizar la cinética de la cloración de este sistema, se llevaron a cabo mediciones termogravimétricas (§ 3.1.1) variando la masa total del sólido entre 2 mg y 40 mg, el flujo total de gas entre $2,11 \text{ l.h}^{-1}$ y $7,91 \text{ l.h}^{-1}$, el porcentaje de carbono (m/m) respecto a la muestra inicial entre 6 % y 30 % y la temperatura entre 700°C y 950°C . Debido a que los productos de cloración son higroscópicos [38] se realizaron mediciones complementarias en el sistema gravimétrico (§ 3.1.2) para evitar la hidrólisis de los productos de reacción antes de ser analizados por DRX.

Con los resultados hallados, se propone un esquema simple que describe la reacción.

El capítulo finaliza con un resumen de las conclusiones obtenidas en este sistema.

6.1. Antecedentes sobre la carbocloración de CeO_2

Como se mencionara en el capítulo anterior, la cloración de CeO_2 puede llevarse a cabo con diversos agentes clorantes [8, 58-59]. Estos estudios, en el caso de la carbocloración de $\text{CeO}_2(s)$ se han llevado a cabo en mezclas de óxidos de lantánidos [67, 68], con el fin de analizar la posibilidad de separación y a temperaturas superiores a 1200°C [68]. No se ha encontrado en la bibliografía, estudios que evalúen la cinética de la carbocloración de CeO_2 utilizando $\text{C}(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ como agente clorante, que establezcan la estequiometría de la misma ni que consideren los efectos de la

temperatura entre 700 °C y 950 °C, flujo total de gas o efecto del contenido de carbono. Será éste entonces, el aporte original del presente capítulo.

6.2. Termodinámica

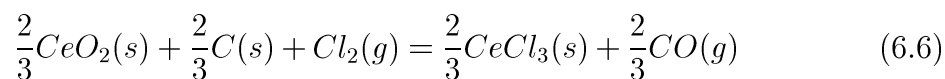
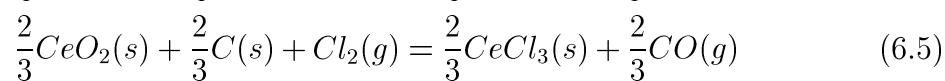
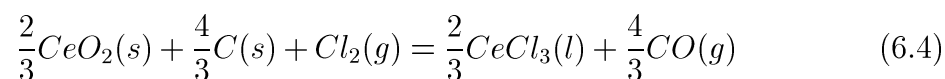
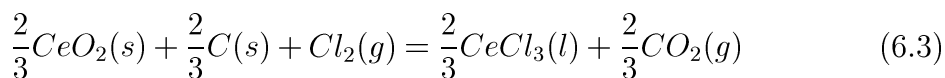
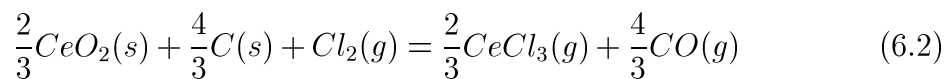
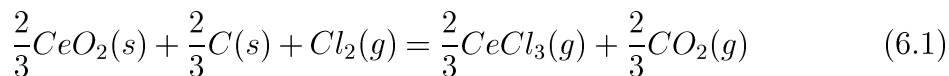
Sabemos, de la discusión conducida en § 5.1, que el CeCl_3 es el único cloruro producto que puede surgir en este sistema. Sin embargo, y a diferencia de la cloración directa de $\text{CeO}_2(\text{s})$ evaluada en el capítulo anterior, la carbocloración puede ocurrir formando, entre otros, $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Por lo que la estequiometría de la reacción debe establecerse antes de proceder al estudio cinético, ya que podría variar en el rango de temperaturas en estudio, dependiendo de la estabilidad térmica y termodinámica de los productos de reacción.

6.2.1. Análisis termodinámico previo

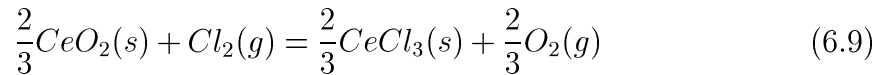
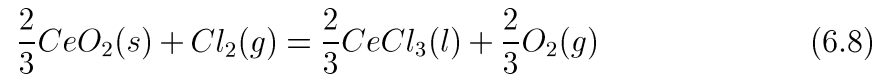
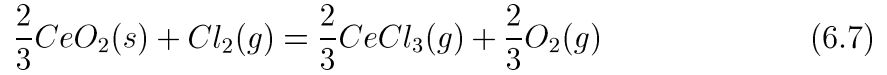
Como fue discutido en el capítulo anterior, la cloración directa de CeO_2 puede ser llevada a cabo en un sistema en flujo a pesar de no ser termodinámicamente favorable. El agregado de un agente reductor al agente clorante favorece la formación de productos (§ 1.3) ya que disminuye el potencial de oxígeno del óxido.

El CeCl_3 tiene su temperatura de fusión en 816,9 °C [55] por lo tanto puede presentarse en estado gaseoso o condensado en el rango de temperaturas considerado. Además, puede formarse más de un producto de reacción acompañando al cloruro. Las reacciones que pueden ocurrir por carbocloración del CeO_2 se indican en las ec. (6.1 - 6.6). En el sistema también pueden estar presentes aquellas reacciones correspondientes a la cloración directa de $\text{CeO}_2(\text{s})$ (cap.5) indicadas por las ec. (6.7-6.9). En este sistema, también puede ocurrir que el $\text{CO}(\text{g})$ sea oxidado a $\text{CO}_2(\text{g})$ durante la reducción del óxido. Las posibles reacciones se indican a continuación:

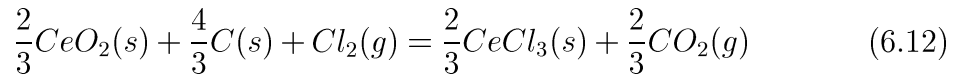
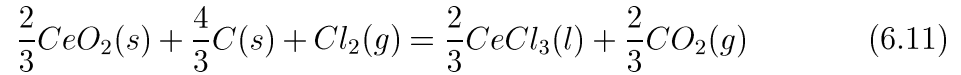
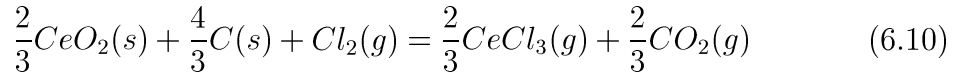
Carbocloración de CeO_2 :



Cloración directa de CeO_2 :



Por acción reductora de $\text{CO}(g)$:



La presencia de carbono y $\text{CO}(g)$ genera una atmósfera de bajo potencial de oxígeno, razón por la cual es posible que se formen $\text{Ce}_2\text{O}_3(s)$, $\text{CeO}(s)$, $\text{CeO}_{1.78}(s)$ y otros óxidos no estequiométricos de Ce, los cuales podrían presentarse en pequeñas cantidades, actuando como intermediarios de reacción a bajas presiones parciales de oxígeno y cloro. Las técnicas utilizadas no permiten detectar trazas de ellos. Por lo tanto, sólo se consideraron las reacciones (6.1-6.12) para el análisis termodinámico en este sistema.

En la figura 6.1 se muestra el diagrama de Ellingham para las reacciones consideradas. La comparación entre los valores de $\Delta G^0/\text{mol Cl}_2$ de las reacciones de cloración directa y carbocloración nos muestra como la presencia de carbono en el sistema $\text{CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)$ produce una disminución del potencial de oxígeno y favorece la formación del cloruro. Los $\Delta G^0/\text{mol Cl}_2$ de estas últimas son menores y de valor negativo, lo cual nos dice que las reacciones son termodinámicamente favorables. Las reacciones termodinámicamente más favorecidas son las correspondientes a las ec.(6.4) y ec. (6.6) ya que poseen el $\Delta G^0/\text{mol Cl}_2$ más negativo en el rango de temperaturas considerado (fig. 6.1).

6.2.2. Cálculos en equilibrio

La carbocloración de $\text{CeO}_2(s)$ puede ser llevada a cabo hasta la conversión completa del óxido, si el $\text{C}(s)$ y el $\text{Cl}_2(g)$ están presentes en cantidades en exceso sobre las indicadas por la estequiometría de las reacciones (6.1 - 6.12). Debido a que el CeCl_3 puede ser formado a partir de las ecuaciones (6.1 - 6.12), cada una con su estequiometría específica, la reacción global de carbocloración podría no estar definida

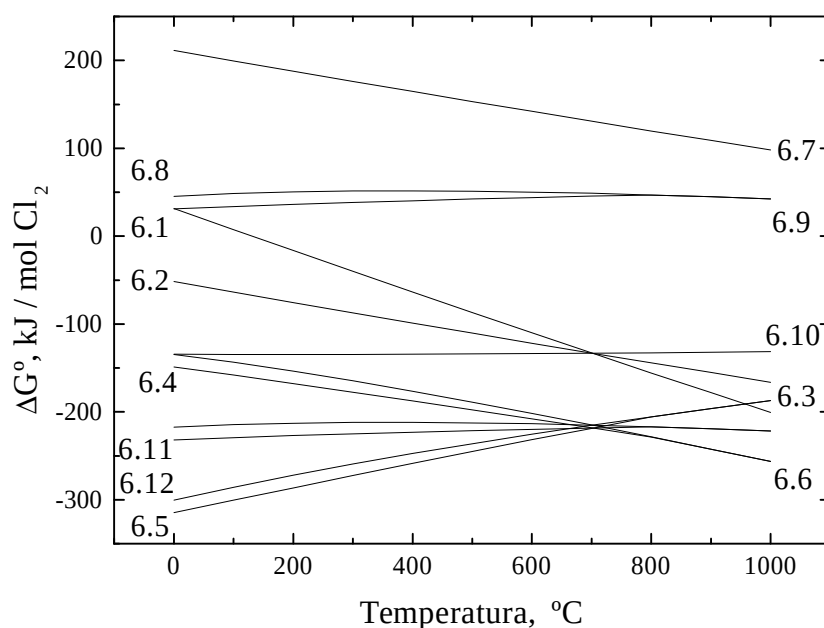


Figura 6.1: Diagrama de Ellingham de las reacciones consideradas en el sistema $\text{CeO}_2(s)$ - $\text{C}(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$

por una reacción única. Sin embargo, su estequiometría global puede ser aproximada mediante el análisis de las cantidades de los compuestos predominantes en el equilibrio.

Para este efecto, dos situaciones fueron analizadas:

1. $\text{Cl}_2(g)$ en exceso sobre las cantidades estequiométricas correspondientes a las cantidades iniciales de $\text{CeO}_2(s)$ y $\text{C}(s)$ en la mezcla inicial CeO_2 - $\text{C}(16\%)(m/m)$. Este porcentaje corresponde a la mezcla C3 (§ 3.4.4) cuyo contenido de C es 0,2 veces en exceso sobre el máximo consumo de $\text{CeO}_2(s)$ de acuerdo a la estequiometría de las ecs.(6.2, 6.4 y 6.6).
2. $\text{Cl}_2(g)$ en defecto sobre las cantidades estequiométricas correspondientes a las cantidades iniciales de $\text{CeO}_2(s)$ y C en la mezcla inicial C3 (§ 3.4.4).

Los cálculos termodinámicos para especies predominantes en el equilibrio a tres temperaturas (700 $^\circ\text{C}$, 850 $^\circ\text{C}$ y 950 $^\circ\text{C}$) para las condiciones mencionadas en los puntos 1 y 2 se muestran en los cuadros 6.1 y 6.2, respectivamente. De los resultados observados en el mismo, puede notarse que $\text{CeCl}_3(l)$, $\text{CeCl}_3(s)$, $\text{Ar}(g)$, $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{CO}(g)$ son las especies predominantes cuando el $\text{Cl}_2(g)$ se halla en exceso sobre las cantidades estequiométricas de los otros reactivos y $\text{CeO}_2(s)$, $\text{C}(s)$, $\text{Ar}(g)$ y $\text{CO}(g)$

son las especies que predominan cuando el $\text{Cl}_2(g)$ se halla en defecto. Podemos también mencionar el CeCl_3 pues aún al colocar $\text{Cl}_2(g)$ en defecto, el óxido reacciona completamente para formar el cloruro.

En ambos casos, el predominio de $\text{CO}(g)$ a temperaturas superiores a 700°C es claro. Entonces, puede concluirse que $\text{CO}(g)$ y los estados condensados de CeCl_3 , son las especies que prevalecen en el equilibrio, lo que está en acuerdo con la estequiometría indicada en las ec.(6.4) y ec. (6.6).

Cuadro 6.1: Composición de fases en el equilibrio para cantidades de $\text{Cl}_2(g)$ en exceso. Los cálculos fueron realizados para P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y P_T igual a 101,3 kPa.

Sustancia	Cantidad inicial (mol)	700°C	850°C	950°C
Fase gaseosa		Cantidad final (mol)		
Ar	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$
Cl_2	$3,27 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$
CeCl_3	—	—	—	$5,97 \cdot 10^{-6}$
CO	—	$8,08 \cdot 10^{-2}$	$9,59 \cdot 10^{-3}$	$9,70 \cdot 10^{-3}$
CO_2	—	$8,31 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$
O_2	—	—	—	—
Fase condensada		Cantidad final, mol		
$\text{CeCl}_3(s)$	—	$3,18 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$
$\text{CeCl}_3(l)$	—	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$
$\text{CeO}_2(s)$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
C(s)	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$4,49 \cdot 10^{-3}$	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$3,67 \cdot 10^{-3}$

6.3. Estudio preliminar del sistema y productos de reacción

Para simplificar el análisis de este sistema, haremos una breve descripción de las interacciones binarias y utilizaremos los resultados obtenidos en los dos capítulos anteriores.

6.3.1. Interacciones en el sistema $\text{C}(s)\text{-Cl}_2(g)$

Es bien conocido que el carbono procedente de la descomposición térmica de sacarosa (§ 3.4.2), adsorbe sobre su superficie una cantidad limitada de cloro [49].

Cuadro 6.2: Composición de fases en el equilibrio para cantidades de $\text{Cl}_2(g)$ en defecto. Los cálculos fueron realizados para P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y P_T igual a 101,3 kPa.

Sustancia	Cantidad inicial (mol)	700 °C	850 °C	950 °C
Fase gaseosa		Cantidad final (mol)		
Ar	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$4,67 \cdot 10^{-2}$
Cl_2	$3,66 \cdot 10^{-3}$	—	—	—
CeCl_3	—	—	—	$3,76 \cdot 10^{-6}$
CO	—	$4,17 \cdot 10^{-3}$	$4,82 \cdot 10^{-3}$	$4,86 \cdot 10^{-3}$
CO_2	—	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$6,58 \cdot 10^{-6}$
O_2	—	—	—	—
Fase condensada		Cantidad final, mol		
$\text{CeCl}_3(s)$	—	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
$\text{CeCl}_3(l)$	—	$8,49 \cdot 10^{-4}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$
$\text{CeO}_2(s)$	$4,87 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$	$2,43 \cdot 10^{-3}$
C(s)	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$8,87 \cdot 10^{-3}$	$8,54 \cdot 10^{-3}$	$8,53 \cdot 10^{-3}$

Esto produce una ganancia de masa sobre las curvas termogravimétricas en los primeros minutos de medición, luego que el $\text{Cl}_2(g)$ ha ingresado en el sistema [49]. Este efecto puede observarse en las curvas TG isotérmicas de la figura 6.2. En esta figura se muestran curvas a cuatro temperaturas en el rango entre 600 °C y 950 °C. Puede verse que hay un máximo de ganancia de masa relativa a cada temperatura, de valor cercano al 3 %, pero este valor decrece conforme ésta aumenta. De la misma figura, puede deducirse que la velocidad de adsorción de $\text{Cl}_2(g)$ aumenta a medida que la temperatura se incrementa de 600 °C a 800 °C. Este comportamiento y los valores máximos de adsorción de Cl_2 hallados, son similares a los obtenidos en experiencias realizadas en un carbón similar [49].

6.3.2. Interacciones en el sistema $\text{CeO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$

En el capítulo anterior analizamos en profundidad las interacciones en este sistema. La curva no isotérmica de cloración directa de $\text{CeO}_2(s)$ (fig. 5.1.A) se muestra en la figura 6.3 y magnificada en el inserto inferior izquierdo de la misma.

Como fue discutido en ese capítulo, la temperatura de inicio de la reacción se sitúa en 800 °C, a la cual se comienza a observar una pérdida progresiva de masa, siendo CeCl_3 el producto de reacción.

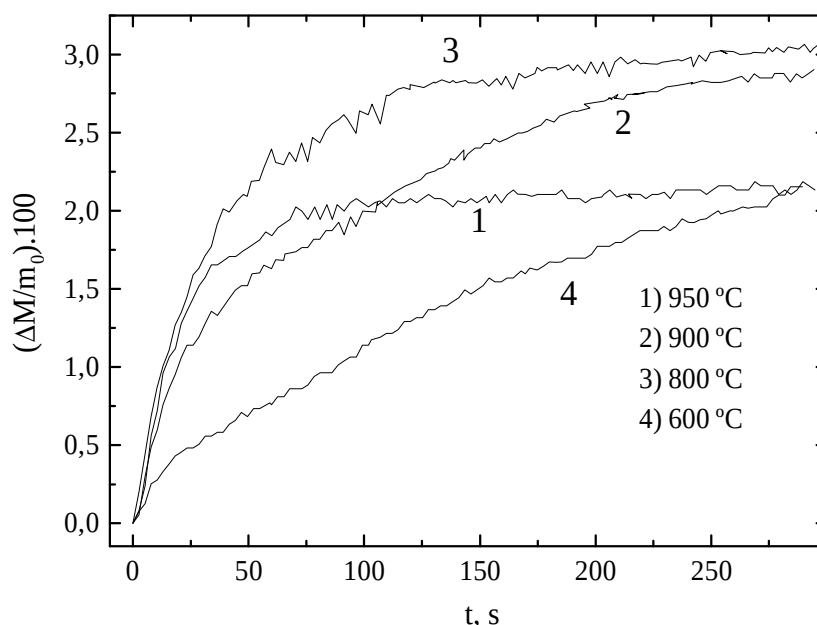


Figura 6.2: Curvas de cloración isotérmica para 3 mg de C. Las curvas se realizaron bajo un flujo total de gas de $2,1 \text{ l.h}^{-1}$ y bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa.

6.3.3. Interacciones en el sistema $\text{CeO}_2(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})\text{-C}(\text{s})$

La complejidad en el análisis de este sistema puede ser disminuída si consideramos las interacciones individuales de sus componentes. Como resultado de la interacción entre $\text{C}(\text{s})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$ se produce una ganancia de masa en todo el rango de temperaturas de estudio debida a la adsorción de $\text{Cl}_2(\text{g})$ [49], pérdida de masa debida a la oxidación del carbono a temperaturas superiores a 500°C [49] y pérdida de masa debida a la reacción entre H y Cl, los que se asume que reaccionan para formar $\text{HCl}(\text{g})$ a temperaturas superiores a 700°C [49]. Estas variaciones de masa se observan en la curva 1 en la figura 6.3.

Como se concluyó en el capítulo 5, la cloración directa de $\text{CeO}_2(\text{s})$ se lleva a cabo exclusivamente con pérdida de masa a temperaturas superiores a 800°C .

La curva 3 corresponde a la cloración de una mezcla $\text{CeO}_2(\text{s})\text{-C}(\text{s})$ para una masa inicial de 30,00 mg. La mezcla tiene la composición indicada en C3 (§ 3.4.4), de dónde se deduce que las masas iniciales de $\text{CeO}_2(\text{s})$ y $\text{C}(\text{s})$ son 4,82 mg y 25,18 mg, respectivamente.

Si suponemos que el cambio de masa observado en esta curva es debido a las interacciones entre $\text{C}(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$ y aceptando que la adsorción de este gas por parte del $\text{C}(\text{s})$ alcanza un valor tan alto como un 10 % de la masa inicial de C, la máxima ganancia de masa observada en la curva 3 debería alcanzar un valor de 0,481 mg. Si

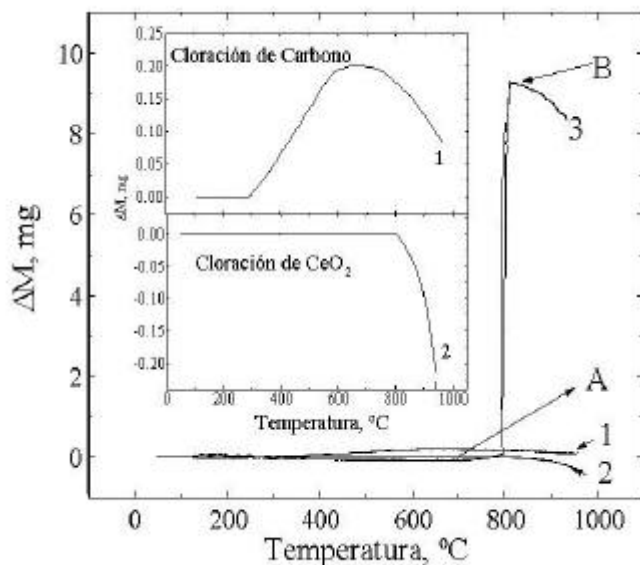


Figura 6.3: Curvas de Cloración no isotérmica para 3 mg de carbono (curva 1). 30 mg de CeO_2 (curva 2) y 30 mg de la mezcla $\text{CeO}_2(s)\text{-C}(s)$ (curva 3).

por otra parte atribuimos la variación de masa de la curva 3 a la reacción entre $\text{Cl}_2(g)$ y $\text{CeO}_2(s)$ debida a la cloración directa, en lugar de ganancia deberíamos ver una pérdida de masa. Sin embargo, la curva no isotérmica muestra una ganancia de masa del orden de 9,60 mg. Esta ganancia no puede ser atribuida a la adsorción de $\text{Cl}_2(g)$ por $\text{C}(s)$ ni a la reacción de cloración directa. Esto nos lleva a la conclusión que la ganancia de masa está relacionada con la carbocloración de $\text{CeO}_2(s)$ y que alguno de los productos de reacción es un condensado.

La reacción comienza a 700 °C, como se indica con el punto “A” en la curva 3 de la figura 6.3. La misma se inicia con una lenta velocidad de ganancia de masa que se va incrementando a medida que aumenta la temperatura. Llega a un máximo de 9,60 mg a 816 °C (punto “B” en la figura 6.3). La pérdida de masa posterior a este punto está relacionado con la evaporación del producto de reacción.

6.3.4. Productos de reacción

Una curva isotérmica típica de la carbocloración de 2 mg de una mezcla $\text{CeO}_2\text{-C}$ de composición C3 a 900 °C, se muestra en la figura 6.4. Una curva similar a ésta fue mostrada en el capítulo 4 (§ 4.1.1). La reacción fue medida bajo un flujo total de gas de 7,9 l.h⁻¹ y una P_{Cl_2} de 30,3 kPa bajo una P_T de 101,3 kPa. El punto de comienzo

de la reacción está indicado por “A”. Desde este punto hasta el punto “B”, indicados en la figura como zona I, se observa una rápida ganancia de masa de 0.590 mg en 57,5 s. Entre los puntos “B” y “C”, indicados como zona II en la figura, se observa una lenta pérdida de masa de 2,112 mg en $1,9950 \cdot 10^4$ s. A tiempos mayores a aquel del punto “C”, no se observan cambios de masa, encontrándose solamente carbono remanente en el crisol cuando éste fue removido del sistema termogravimétrico.

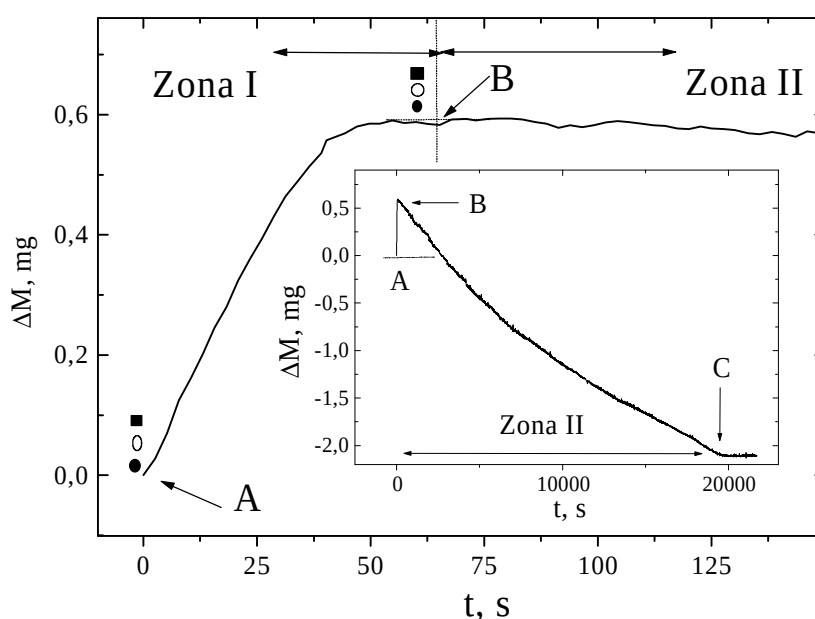


Figura 6.4: Curva típica para la carbocloración de CeO_2 a 900°C . En el inserto inferior, se incluye la curva completa (figura 4.1), donde la zona I corresponde a la carbocloración de CeO_2 y la zona II corresponde a la evaporación de CeCl_3 . (Capítulo 4).

Para determinar los productos de reacción, se realizaron análisis EDE y de difracción de rayos X (DRX), a muestras reaccionadas hasta un punto equivalente a “B” en la figura 6.4. Las pruebas fueron hechas en el sistema gravimétrico. (§ 3.1.3). Los puntos donde estos análisis fueron realizados se indican por cuadrados y círculos llenos, respectivamente. Los círculos vacíos corresponden a muestras estudiadas por MEB.

En la figura 6.5 (a) y (c) se muestran los difractogramas experimentales correspondientes a la muestra inicial $\text{CeO}_2\text{-C}$ (punto “A”) y a la muestra carboclorada (punto “B”), respectivamente. En las figuras 6.5 (b) y 6.5 (d) se muestran los difractogramas correspondientes a los patrones de CeO_2 [50] y CeCl_3 [63].

Como se observa en la figura 6.5 (c), correspondiente al punto “B” de la fig. 6.4,

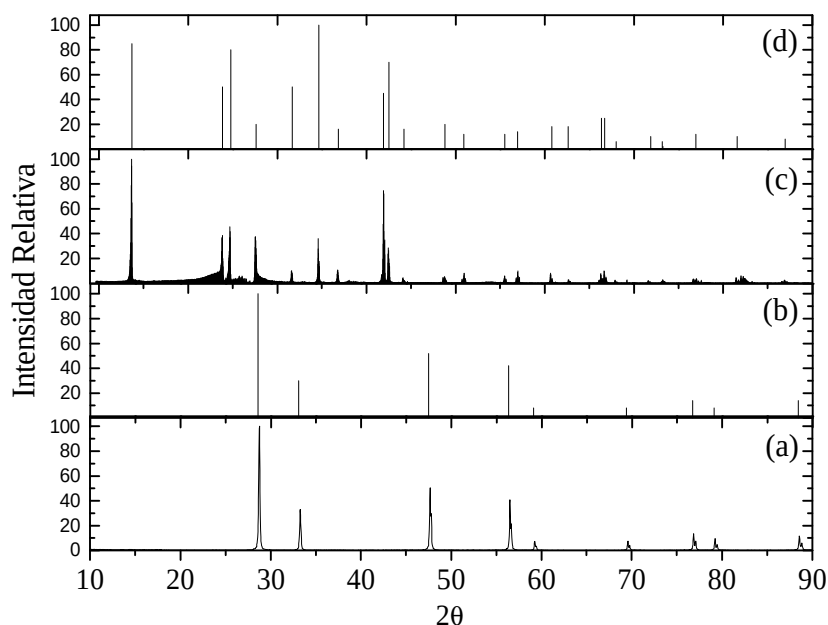


Figura 6.5: (a) Difractograma experimental de la mezcla inicial $\text{CeO}_2\text{-C}$. (b) Patrón de referencia para CeO_2 [50]. (c) Difractograma experimental de la muestra clorada a 900°C . (d) Patrón de referencia para CeCl_3 [63]

no se detectan líneas de difracción pertenecientes al CeO_2 , solamente se observan líneas asignadas al CeCl_3 . Los resultados obtenidos de los análisis por EDE confirman la presencia de CeCl_3 . Los valores de estos análisis, realizados en los puntos “A” y “B” de la figura 6.4 se indican en el cuadro 6.3. En la figura 6.6 se muestra una

Cuadro 6.3: Resultados de los análisis de EDE realizados a muestras en los puntos “A” y “B” correspondientes a la figura 6.4

Muestra	Punto en la fig. 6.4	Tamaño de partícula, μm	%at Ce	Cl
$\text{CeO}_2\text{-C}$	A	100 x 100	100	
	A	50 x 50	100	
	A	20 x 20	100	
Cloración a 900°C	B	100 x 100	25	75
	B	50 x 50	25	75
	B	50 x 60	24	76
	B	10 x 10	25	75

imagen de la muestra inicial de $\text{CeO}_2\text{-C}$ correspondiente al punto “A” de la figura 6.4. En la figura 6.7 se muestra una imagen MEB de una muestra carboclorada a 900°C , extraída en el punto “B” de la figura 6.4. El $\text{CeCl}_3(s)$ fue identificado por análisis EDE. El carbón, que en la muestra inicial (figura 6.6) presentaba suaves rugosidades superficiales, ahora presenta ataques en forma de canales y cavidades [65, 69-71]. Esta nueva morfología de la superficie indica que el carbón ha sido químicamente atacado y por ende implica su participación en la reacción.

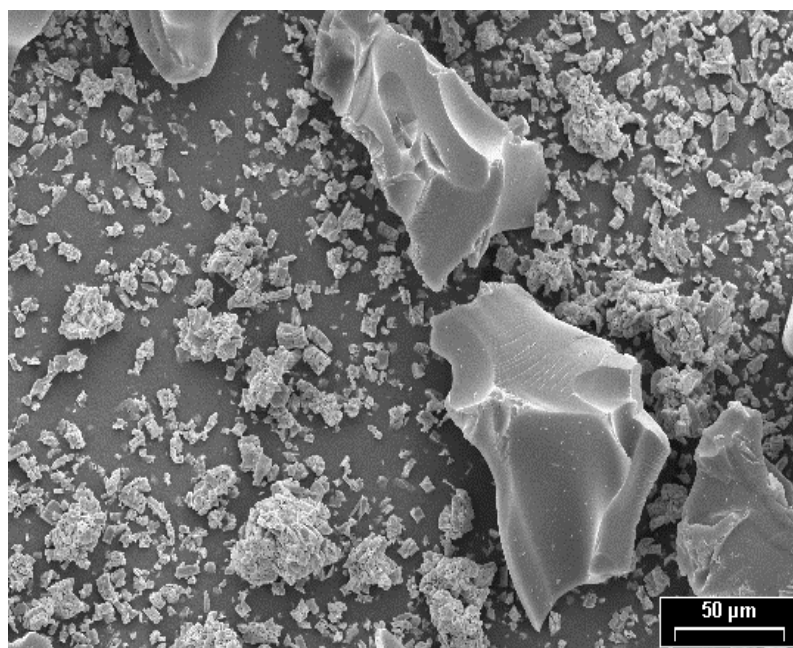


Figura 6.6: Imagen MEB de la mezcla inicial $\text{CeO}_2\text{-C}$. Punto “A” en la figura 6.4.

La ganancia de masa observada en la figura 6.4 es atribuida a la formación completa de CeCl_3 en el punto “B” como fase condensada. Esta aseveración es confirmada por los resultados obtenidos por EDE y DRX, y por el hecho que no se hallaron restos de CeO_2 en este punto. La pérdida de masa observada entre los puntos “B” y “C”, es atribuida a la evaporación del CeCl_3 formado. Esta conclusión es confirmada por la ausencia de CeO_2 en aquel punto y la ausencia del cloruro en éste, ya que el carbono era la única sustancia remanente en el punto “C”. Por otra parte, a la temperatura de estudio, la evaporación de CeCl_3 es factible [55] como fue analizado en el capítulo 4.

Entonces, se concluye que la carbocloración de CeO_2 se lleva a cabo en los primeros segundos de reacción (entre los puntos “A” y “B”) de la fig. 6.4 y la pérdida de masa posterior (entre “B” y “C”) de la misma figura corresponde a la evaporación del CeCl_3 formado.

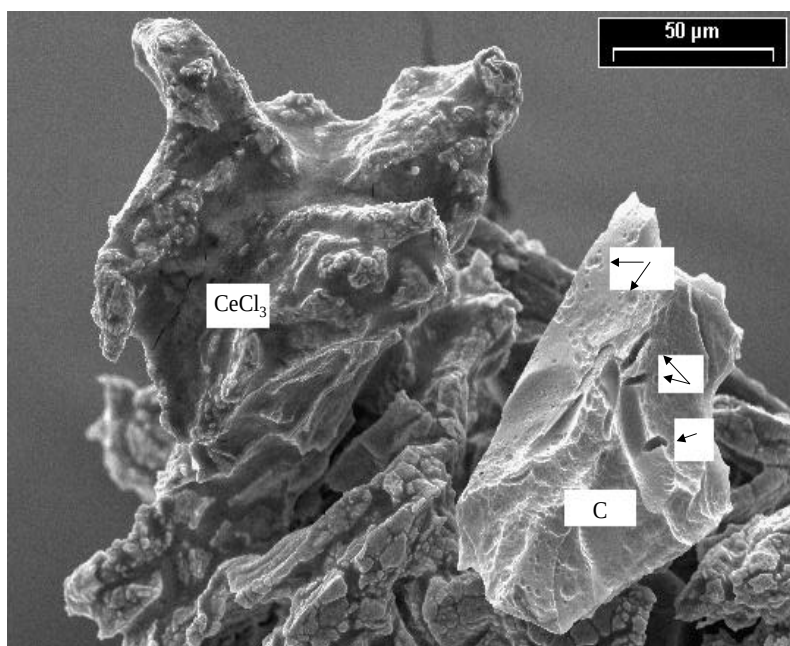


Figura 6.7: Imagen MEB de la mezcla CeO_2 -C clorada a 900°C . Los efectos del ataque químico sobre la superficie de C, canales y cavidades, se indican con flechas. La partícula de CeCl_3 fue identificada por análisis EDE.

6.4. Estequiometría de la reacción

Si consideramos que la carbocloración de CeO_2 ocurre completamente en los primeros segundos de reacción y que el CeCl_3 producido es completamente evaporado, dejando solamente C(s) en el crisol, es posible realizar un balance de masa preciso sobre cada curva termogravimétrica.

En el cuadro 6.4 se muestran estos cálculos para varias temperaturas. En el cálculo se tuvo en cuenta la formación de CO(g) y $\text{CO}_2(g)$ y se incluyeron las correcciones por adsorción de $\text{Cl}_2(g)$ en el carbón [49].

Como resultado se encontró que los balances de masa coinciden con la estequiometría indicada en las reacciones (6.4) y (6.6).

6.5. Termogravimetría de la carbocloración de CeO_2

La estequiometría de esta reacción fue discutida en las secciones anteriores, llegándose a la conclusión que la reacción se desarrolla con la indicada en las ec.(6.4)

Cuadro 6.4: Puntos de balances de masa correspondientes a aquellos indicados en la figura 6.4.

T, °C	Sustancia	Puntos de balance de masa, mg		
		A	B	C
925	CeO_2	1,876	0	0
	$CeCl_3$	0	2,686	0
	C	0,395	0,134	0,134
900	CeO_2	1,842	0	0
	$CeCl_3$	0	2,639	0
	C	0,374	0,118	0,118
875	CeO_2	1,992	0	0
	$CeCl_3$	0	2,852	0
	C	0,374	0,097	0,097

y (6.6). La evolución de esta reacción puede ser seguida a través del cambio de masa de $CeO_2(s)$ y $C(s)$ utilizando el sistema termogravimétrico (§ 3.1.1). Este cambio de masa puede ser expresado en función de α , el grado de reacción, como fue explicado en § 2.1.1.

Los cambios de masa de la carbocloración son expresados en función de la pérdida de masa de CeO_2 a través de:

$$\alpha_{CeO_2} = -\frac{\Delta M}{m_{0CeO_2}} \quad (6.13)$$

En esta ecuación, α_{CeO_2} , ΔM y m_{0CeO_2} representan el grado de reacción, el cambio de masa observado en la termobalanza y la masa inicial del CeO_2 , respectivamente. Como experimentalmente se verifica que $\Delta M = f \cdot \Delta m_{CeO_2}$ donde f es un coeficiente de corrección estequiométrica (obtenido de las ecs. 6.4 y 6.6 y de valor 3.418) que relaciona el cambio de masa del óxido y de C con el cambio de masa observado en la termobalanza, podemos transformar la ec. (6.13). en:

$$\alpha_{CeO_2} = -\frac{f \cdot \Delta m_{CeO_2}}{m_{0CeO_2}} \quad (6.14)$$

Entonces, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$R_{clo,CeO_2} = \frac{d\alpha_{CeO_2}}{dt} = -\frac{f}{m_{0CeO_2}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (s^{-1}) \quad (6.15)$$

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

$$R_{clo,Cl_2} = \frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{3}{2} \frac{m_{0CeO_2}}{PF(CeO_2)} \cdot R_{clo,CeO_2} \quad (mol \ Cl_2 \cdot s^{-1}) \quad (6.16)$$

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

La velocidad de reacción expresada en mg de CeCl_3 es:

$$r_{clo, \text{CeCl}_3} = \frac{R_{clo, \text{CeO}_2} m_0 \text{CeO}_2 \text{PF}(\text{CeCl}_3)}{\text{PF}(\text{CeO}_2)} \quad (\text{mg CeCl}_3 \cdot \text{s}^{-1}) \quad (6.17)$$

donde $\text{PF}(\text{CeCl}_3)$ es el peso fórmula de CeCl_3 .

6.6. Comparación entre las velocidades de cloración y carbocloración de CeO_2

Este estudio comparativo fue realizado para determinar si la carbocloración de CeO_2 está influenciada por la reacción de cloración directa a temperaturas superiores a 800°C .

En la figura 6.8 se muestran las curvas TG correspondientes a la cloración directa (a) y a la carbocloración (b) a 950°C , 875°C y 800°C expresadas en función del grado de reacción de CeO_2 . Puede observarse que la carbocloración se completa ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 1,0$) en los primeros minutos de reacción, mientras que las curvas de la cloración directa tardan al menos 800 veces más en llegar al mismo grado de reacción.

En el cuadro 6.5, se comparan las velocidades de reacción de ambos procesos. Las velocidades de la carbocloración son al menos tres órdenes de magnitud mayores que las de la cloración directa para la misma temperatura, como puede deducirse de la comparación entre los valores de la primera y segunda columnas. La misma conclusión puede extraerse de las dos últimas columnas donde se muestra $\tau_{0,2}$, el tiempo que necesita la reacción analizada para alcanzar un valor de ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 0,2$). Queda claro entonces, que la reacción de carbocloración es mucho más rápida que la de cloración directa y por lo tanto no es influenciada por esta última.

Cuadro 6.5: Comparación entre las velocidades de carbocloración y cloración directa de CeO_2 para ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 0,2$).

T, $^\circ\text{C}$	R (mol Cl_2 , s)		$\tau_{0,2}$, s	
	Cloración directa	Carbocloración	Cloración directa	Carbocloración
950	$1,247 \cdot 10^{-9}$	$6,91 \cdot 10^{-7}$	$2,644 \cdot 10^3$	5,24
875	$6,00 \cdot 10^{-10}$	$6,13 \cdot 10^{-7}$	$6,835 \cdot 10^3$	7,15
800	$1,257 \cdot 10^{-10}$	$3,67 \cdot 10^{-7}$	$2,8742 \cdot 10^4$	7,41

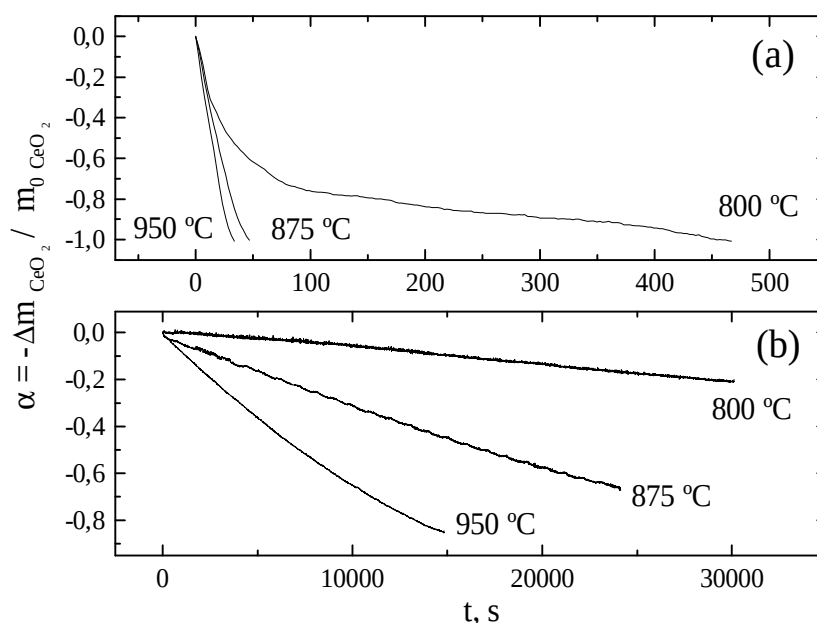


Figura 6.8: (a) Curvas TG isotérmicas de la carbocloración de CeO_2 . (b) Curvas TG isotérmicas de la cloración directa de CeO_2 . Ambos estudios fueron hechos para muestras de 2 mg bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa, flujo total de 7,9 l.h⁻¹ y una P_T igual a 101,3 kPa.

6.7. Efectos difusionales en la carbocloración

Como fue discutido en el capítulo 2, los procesos que se analizan en este punto son dos: la transferencia de masa en la fase gaseosa y la difusión en los poros. Los principales fenómenos que operan en la transferencia de masa externa son el agotamiento gaseoso y transferencia convectiva de masa en la capa límite.

6.7.1. Transferencia de masa externa

El fenómeno de agotamiento fue estudiado a 775 °C, temperatura a la cual la reactividad del sólido es más baja y los procesos difusionales, dependiendo del sistema estudiado, no son controlantes [24, 33]. En la figura 6.9 (a) se muestran las curvas TG correspondientes a 2,1 l.h⁻¹ (1), 4,55 l.h⁻¹ (2) y 7,9 l.h⁻¹ (3). Como puede verse en la misma, la velocidad de carbocloración se incrementa con el aumento de flujo y no se obtiene un flujo máximo para el cual el efecto de agotamiento gaseoso cese, por lo que se deduce que su influencia se mantiene a temperaturas mayores.

A fin de determinar la influencia de la transferencia convectiva de masa sobre

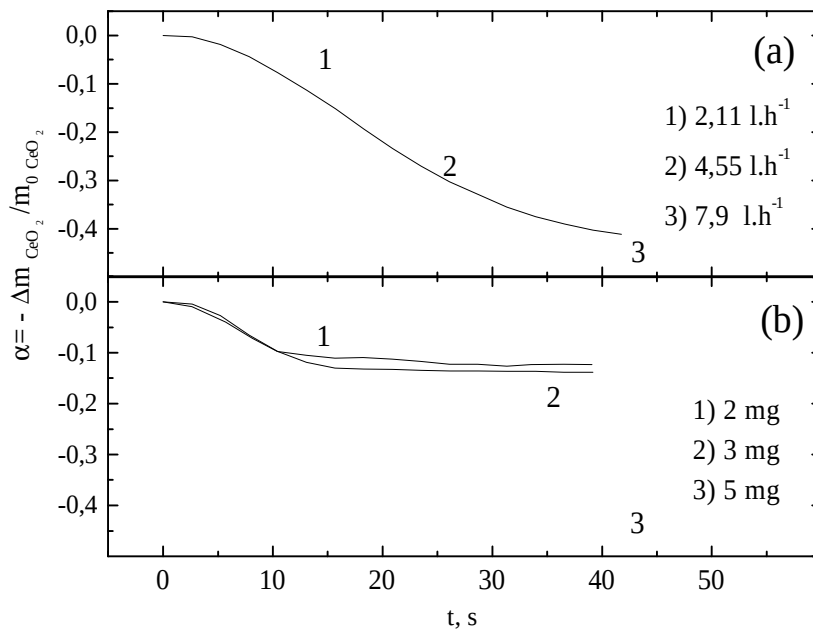


Figura 6.9: Curvas TG isotérmicas a 775°C donde se muestran los efectos difusionales sobre la carbocloración de CeO_2 : (a) Efecto de agotamiento gaseoso. (b) Efecto de la difusión en los poros. El estudio es hecho bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y una P_T igual a 101,3 kPa.

la reacción, se realizaron cálculos utilizando la ecuación de Ranz-Marshall (§ 2.3.1). Estos valores fueron corregidos de acuerdo a lo sugerido en la bibliografía [21, 33]. Los valores obtenidos y algunos de los parámetros usados en el cálculo se muestran en el cuadro 6.6. La comparación entre los valores calculados utilizando Ranz-Marshall (cuadro 6.6) y los obtenidos experimentalmente (cuadro 6.5) nos muestra que son del mismo orden, lo que nos indica que la reacción es significativamente influenciada por transferencia de masa externa.

Cuadro 6.6: Cálculo de la velocidad de carbocloración de acuerdo a la ec. de Ranz Marshall (2.11). El análisis fue hecho para P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa, flujo total de gas de $7,9 \text{ l.h}^{-1}$ y una P_T igual a 101,3 kPa.

$T, ^{\circ}\text{C}$	Parámetros calculados			Carbocloración, $\text{mol Cl}_2 \cdot \text{s}^{-1}$
	$D, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$v, \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	L, cm	
950	1,36	1,21	0,3	$7,01 \cdot 10^{-7}$
875	1,22	1,08	0,3	$6,50 \cdot 10^{-7}$
800	1,09	0,96	0,3	$5,00 \cdot 10^{-7}$

6.7.2. Difusión en los poros

El rol de este proceso fue estudiado cambiando la profundidad del lecho de reacción y manteniendo la geometría de la muestra en el crisol [21, 33]. La carbocloración de muestras de masas entre 2 mg y 5 mg se observa en la fig. 6.9 (b). El estudio fue hecho bajo un flujo total de gas de $7,9 \text{ l.h}^{-1}$, el más alto posible en el sistema termogravimétrico, para una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa.

En la figura 6.9 (b) puede observarse que tanto el grado de reacción máximo alcanzado para un tiempo dado, $\alpha_{\text{máx},t}$, como la velocidad de reacción se incrementan cuando la masa total de la muestra aumenta.

En general, el comportamiento esperado para la variación en la velocidad de reacción con el aumento de masa es el opuesto, como se vio en el capítulo 5 (§ 5.5.2). Pero, en este caso, el aumento de masa también está relacionado con el aumento del contenido absoluto de carbono en la muestra, lo que permite que haya mayor cantidad de carbono a un tiempo dado disponible para reaccionar. Como consecuencia de ello, se produce una mayor cantidad de intermediarios de reacción y el mayor camino de reacción relacionado con un lecho más profundo favorece el tiempo de residencia y por lo tanto, la velocidad de carbocloración aumenta. Como resultado, se produce lo que experimentalmente se observa: un aumento en la velocidad de carbocloración y en el grado de reacción (α_{CeO_2}) a un tiempo dado. Entonces, es claro que el efecto de transferencia de masa en los poros, se hace dependiente de la concentración de las especies gaseosas producidas por el carbono las cuales a su vez, están relacionadas con la mayor cantidad de C disponible en la muestra.

6.8. Efecto del contenido de C

Para realizar esta parte del estudio, se seleccionaron muestras con porcentajes (m/m) de carbono de correspondientes a las muestras C1, C2, C3 y C4 enunciadas en la (§ 3.4.4) y con 0,5; 1; 1,2 y 1,6 veces la cantidad necesaria de carbono para reaccionar con CeO_2 de acuerdo a la estequiometría de las reacciones (6.4) y (6.6).

Las curvas TG correspondientes a este estudio, a dos temperaturas, 950°C y 775°C se muestran en la figura 6.10. En la figura 6.10 (a) puede observarse que la velocidad de reacción y el máximo grado de reacción alcanzado a un tiempo dado se incrementan a medida que el contenido de C en la mezcla pasa de 6 % a 12 %. Pero cuando éste cambia de 12 % a 30 % sólo se incrementa la velocidad de reacción, ya que para los dos contenidos mayores al valor estequiométrico, el grado de reacción alcanza su máximo valor ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 1,0$).

A 775°C se observa que se produce un incremento tanto en el máximo α_{CeO_2} como en la velocidad de reacción conforme aumenta el contenido de C en la muestra. Para contenidos de C entre 16 % y 30 % no se aprecian cambios mayores en la

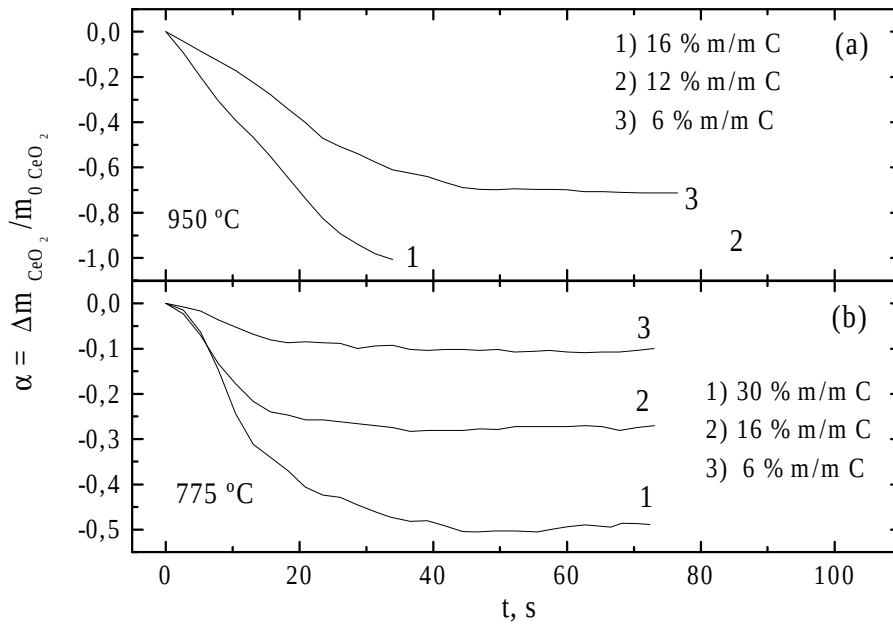


Figura 6.10: Efecto del contenido de C en la muestra sobre la velocidad de carbocloración a (a) 950 °C y (b) 775 °C. El estudio fue hecho para muestras de 2 mg, flujo total de gases de $7,9 \text{ l.h}^{-1}$ bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y una P_T igual a 101,3 kPa.

velocidad de reacción, sin embargo, se puede notar un cambio en el grado de reacción alcanzado para un tiempo dado. Un máximo de ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 0,5$) se obtiene con el mayor porcentaje de C, mientras que con el menor porcentaje de C se alcanza un máximo de ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 0,1$), como se observa en las curvas 1 y 3 de la figura 6.10 (b).

Dos conclusiones pueden ser extraídas de este análisis:

1. A altas temperaturas, para contenidos de C en exceso sobre el estequiométrico (C2, C3 y C4), la reacción se completa rápidamente. Para contenidos de C por debajo del valor estequiométrico, (C1) la reacción ocurre hasta que el C es consumido, luego de superado este punto, la evaporación del cloruro producido (cap. 4) y la cloración directa del óxido remanente (cap. 5) deberían ocurrir.
2. A bajas temperaturas, la reacción deja de ocurrir antes que el C o el CeO_2 sean consumidos. Conforme se aumenta el contenido de C, se produce un aumento del grado máximo de reacción alcanzado a un tiempo dado.

Esta diferencia es probable que se produzca debido a que a altas temperaturas, el CeCl_3 se transforma de sólido a líquido y por lo tanto su P_v es mayor, lo que favorece

la remoción del producto y por lo tanto el avance de la reacción. Discutiremos el efecto de la temperatura en la próxima sección.

6.9. Efecto de la temperatura

El efecto de esta variable se muestra en la figura 6.11 donde se observan curvas TG isotérmicas entre 700 °C y 950 °C cuyo contenido de C corresponde a la muestra C3 ($\text{CeO}_2(84)\text{-C}(16)$) del cuadro 3.3 (§3.4.4). Las curvas pueden ser reunidas en dos grupos, de acuerdo al máximo α_{CeO_2} alcanzado:

1. Entre 950 °C y 790 °C. En este grupo, la carbocloración llega al máximo α_{CeO_2} en los primeros minutos de reacción: $\alpha_{\text{CeO}_2} = 1,0$ se alcanza en 33 s, 83 s y 211 s a 950 °C, 875 °C y 825 °C, respectivamente.
2. Entre 790 °C y 700 °C. En este grupo, el efecto de la temperatura se manifiesta con mayor evidencia, ya que aunque el máximo α_{CeO_2} posible ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 1,0$) sólo se alcanza a 790 °C. Este valor máximo disminuye a medida que la temperatura baja.

El efecto de la temperatura se evidencia a temperaturas menores que 800 °C. El $\alpha_{\text{máx},t}$, es alcanzado rápidamente, pero disminuye a medida que la temperatura es menor. Estos cambios sobre la reacción también operan sobre la microestructura. A temperaturas mayores a 800 °C, las muestras obtenidas son esferas, debidas a la formación de $\text{CeCl}_3(l)$ mientras que a temperaturas menores que ésta las muestras que se obtienen son polvos.

En ambos casos, el carbón remanente en la muestra exhibe canales y cavidades debidas a ataques químicos, similares a los que se observan en la figura 6.6.

6.10. Influencia del C en la carbocloración

La presencia de C en el sistema $\text{CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)$ favorece la producción del cloruro, como puede deducirse de la figura 6.1. Su presencia también se traduce en una disminución de la temperatura de inicio de la reacción, ya que la cloración directa tiene su temperatura de inicio en 800 °C y en este sistema, la temperatura de inicio se sitúa en 700 °C como puede compararse de la observación directa de la figura 6.3. La influencia de C también es observada en el incremento de la velocidad de reacción como fue discutido en §6.8.

La carbocloración de CeO_2 produce $\text{CO}(g)$ y $\text{CeCl}_3(s, l)$. Este cloruro es líquido sobre 816,9 °C y sólido a temperaturas menores [55]. A temperaturas superiores a ésta, la formación del $\text{CeCl}_3(l)$ favorece el progreso de la carbocloración hasta $\alpha_{\text{CeO}_2} = 1,0$ (curvas $\alpha_{\text{CeO}_2}\text{-t}$ en la figura 6.11.), ya que el $\text{CeCl}_3(l)$ distribuido en la

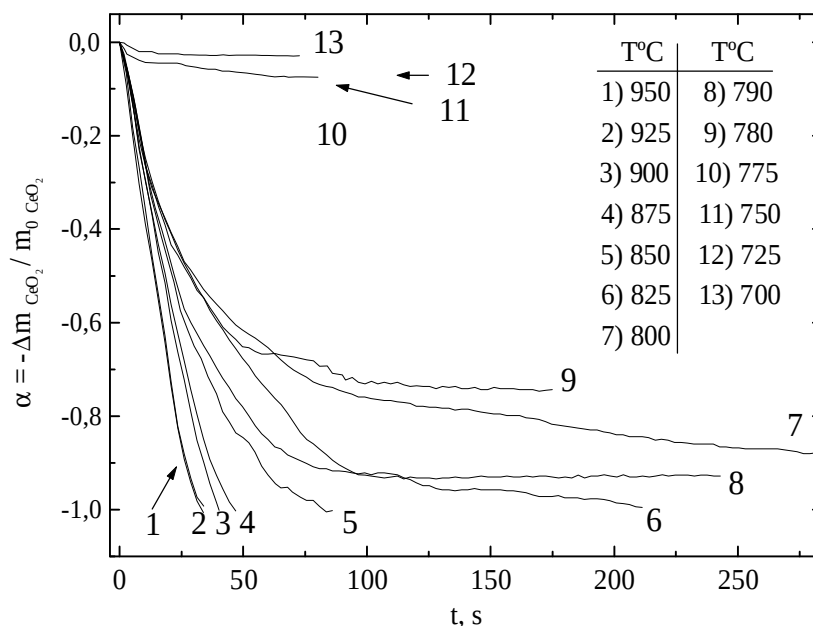


Figura 6.11: Efecto de la temperatura en el rango de 700 °C a 950 °C. El estudio fue hecho para muestras de 2 mg, flujo total de gases de 7,9 l.h⁻¹ bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y una P_T igual a 101,3 kPa.

superficie de CeO_2 coalesce en gotas y expone al $\text{CeO}_2(s)$ a posteriores ataques del $\text{Cl}_2(g)$ con el resultado neto que la ec. (6.4) es favorecida.

A temperaturas menores a 816,9 °C, el CeCl_3 formado es un sólido con bajos valores de P_v . A diferencia del líquido formado a temperaturas superiores, este sólido no sólo no coalescería sino que se depositaría sobre la superficie del CeO_2 , lo que dificultaría el transporte de las especies químicas presentes y con ello el avance de la reacción. Como consecuencia de este hecho la velocidad de reacción disminuiría y el $\alpha_{\text{máx},t}$ es menor a temperaturas menores a la de fusión del cloruro como se observa en la figura 6.11.

Sin embargo, un incremento en el contenido de C o en la masa de la muestra, se traduce en un incremento de la velocidad y del $\alpha_{\text{máx},t}$ de reacción, como se deduce de la fig. 6.10. Aunque la cinética intrínseca de este sistema es compleja, es bien conocido que mayores cantidades de carbono producen una mayor cantidad de intermediarios en fase gaseosa [34, 69], tales como radicales libres y átomos de cloro [69]. La formación de estos compuestos explicaría el incremento tanto en la velocidad de reacción como en el $\alpha_{\text{máx},t}$ alcanzados para 775 °C (fig. 6.10).

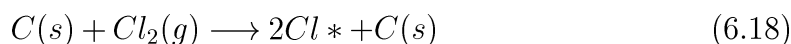
Los canales y cavidades observados en la superficie del C evidencian su activa participación en esta reacción [34, 65, 69]. Se asume que los primeros resultan de

la reacción de $C(s)-O_2(g)$ o de $C(s)-CO_2(g)$ en la presencia de $Cl_2(g)$ [71] o del óxido metálico correspondiente [34, 69, 72]. Las cavidades podría ser producidas por partículas del óxido adheridas a la superficies del C [34, 69].

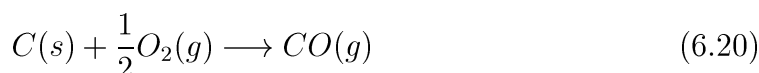
6.11. Acercamiento al mecanismo de reacción

Como fuera discutido en la § 6.7, la carbocloración de CeO_2 se encuentra bajo la influencia de la velocidad de transferencia de masa externa, por lo que el regimen cinético no puede modificarse. Por lo tanto un estudio de las etapas elementales no puede ser llevado a la práctica. A pesar de ello, puede ser expuesto un esquema de reacción como una combinación de dos etapas globales:

Primera Etapa:

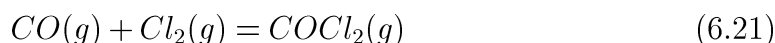


Segunda Etapa:



donde el (*) representa especies activas del cloro.

El primer paso se asocia al efecto cinético del C el cual se relaciona con la presencia de intermediarios de reacción. Se conocen muchos de estos intermediarios, tales como $COCl_2$, átomos de cloro y radicales libres [65, 69 - 70]. Sin embargo, la formación de $COCl_2$ a partir de $CO(g)$ y $Cl_2(g)$ de acuerdo a:

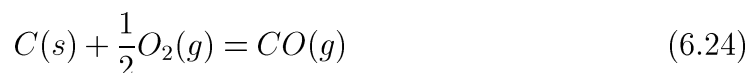
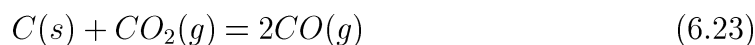


puede ser descartada porque esta reacción no es termodinámicamente posible a temperaturas mayores a $600^\circ C$ [10].

Si consideramos que se verifica experimentalmente que el incremento de C se traduce en un incremento de la velocidad de reacción, la formación de especies activas de cloro es altamente probable [34, 69]. Estas especies podrían ser radicales de cloro, sobre cuya identidad no podemos brindar ninguna seguridad, que pueden formarse sobre la superficie de C y reaccionar con las partículas de $CeO_2(s)$. Esta aseveración está de acuerdo con el ataque en forma de cavidades observado en la figura 6.7 [34, 69].

La segunda etapa representa la cloración de $CeO_2(s)$ y la oxidación global de C. El carbon podría ser oxidado por alguna de las tres siguientes reacciones:





La ec. (6.22) es descartada porque $\text{CO}(g)$ es el producto termodinámicamente favorable a temperaturas superiores a 700°C y fue éste el obtenido por balance de masa hechos en las reacciones de carbocloración de las figuras (6.8 - 6.11).

6.12. Resumen y conclusiones del capítulo

En este capítulo, hemos analizado las interacciones presentes en el sistema $\text{CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$. La presencia de C en este sistema produce cambios termodinámicos y cinéticos: las reacciones de carbocloración, a diferencia de las reacciones de cloración discutidas en el capítulo 5, son termodinámicamente favorecidas ya que sus $\Delta G^0 < 0$.

El efecto del carbono también está presente en el campo de la cinética de la reacción. La temperatura de inicio disminuye 100°C con respecto a la de inicio del cap. 5, situándose ahora en torno a los 700°C . Cálculos termodinámicos, análisis de los productos de reacción por DRX y EDE y balances de masa practicados a las curvas TG completas, permiten concluir que la estequiometría de la reacción está dada por las ec. (6.4) y (6.6). Este estudio fue complementado por un análisis comparativo de las velocidades de carbocloración y cloración de CeO_2 , donde se muestra que la velocidad de carbocloración es al menos dos órdenes de magnitud mayor que la de cloración directa. Se determinó que la reacción es influenciada por transferencia de masa externa. El análisis fue complementado por el estudio de difusión en los poros. Este comportamiento fue atribuido a la presencia del carbono. El aumento de velocidad con el incremento de C fue atribuido a la presencia de intermediarios de reacción generados por este compuesto durante la carbocloración. Sin embargo, el comportamiento fue diferente a altas y bajas temperaturas. Se determinaron dos rangos de reacción característicos: $950^\circ\text{C} - 790^\circ\text{C}$ y $790^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$. En el primer rango, el máximo grado de reacción posible ($\alpha_{\text{CeO}_2} = 1,0$) es obtenido en los primeros minutos de reacción. En el segundo caso, el máximo grado de reacción alcanzado a un tiempo dado ($\alpha_{\text{máx},t}$) a la temperatura considerada es también rápidamente obtenido, pero a diferencia de lo ocurrido en el rango de temperaturas superior, este máximo disminuye con la disminución de la temperatura.

El análisis de la morfología de los productos de reacción sugiere que la formación de $\text{CeCl}_3(s)$ en el rango de menor temperatura no favorece la difusión de las especies gaseosas reactivas ya que se deposita sobre la superficie del $\text{CeO}_2(s)$ impidiendo el ataque del $\text{Cl}_2(g)$ lo cual se traduce en una disminución de la velocidad de reacción y del máximo grado de reacción alcanzado a un tiempo dado. En el rango de mayor temperatura, el CeCl_3 formado es un líquido, el cual coalescería en forma de gotas

y dejaría expuesta la superficie al ataque del $\text{Cl}_2(g)$ lo que permitiría que el óxido sea completamente convertido y que se traduce en un efecto menos marcado de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Esta reacción no se halla exenta de efectos difusionales, por lo tanto no se puede formular un mecanismo de reacción consistente en etapas elementales.

Hasta aquí, hemos probado que es posible transformar al $\text{CeO}_2(s)$ a través de los dos agentes clorantes seleccionados (capítulos 5 y el presente). Como resultado de ello, hemos obtenido un compuesto (CeCl_3) que dependiendo del rango de temperaturas de trabajo, puede presentarse en estado sólido, líquido o gaseoso. A pesar de no haber analizado, todavía, la separación de los óxidos, los resultados hasta aquí hallados incrementan notablemente las posibilidades de separación del nucleido de Ce original. Por otra parte, también es posible estimar la velocidad de producción del cloruro por cualquiera de los dos métodos (capítulo 5 y 6) y en caso de producirse la formación del mismo, es factible también conocer la velocidad de su evaporación (y su posibilidad de separación) a partir de los datos obtenidos del capítulo 4.

Capítulo 7

Cloración de Sm_2O_3

En este capítulo, se analizan las interacciones presentes en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)\text{-Cl}_2(g)$, se discute la posibilidad termodinámica de formación de los posibles productos de reacción, la estequiometría de la cloración y los regímenes cinéticos involucrados.

Para analizar la cinética de la cloración de este sistema, se llevaron a cabo mediciones termogravimétricas (§ 3.1.1) variando la masa total del sólido entre 1 mg y 50 mg, el flujo total de gas entre $2,11 \text{ l.h}^{-1}$ y $7,91 \text{ l.h}^{-1}$ y la temperatura entre 200°C y 950°C . Los reactivos y productos fueron analizados por DRX (§3.2) y MEB (§3.3).

Con los resultados hallados, se propone un modelo que describe la reacción.

El capítulo finaliza con un resumen de las conclusiones obtenidas en este sistema.

7.1. Antecedentes sobre la cloración de Sm_2O_3

Durante el período comprendido entre 1950 y 1970, posterior a la síntesis del Promecio (cap. 1), se generó un gran interés por el estudio de los lantánidos, sus propiedades y la obtención de nuevos compuestos derivados de este grupo de elementos [1]. De esa época datan estudios no isotérmicos sobre la cloración directa de algunos óxidos de lantánidos, entre ellos el Sm_2O_3 [73]. Sin embargo, y al igual que en el caso de la cloración directa del CeO_2 [8, 58], estos trabajos fueron dirigidos hacia la síntesis del cloruro u oxiclорuro y no brindaban mayor información sobre la cinética de la reacción involucrada. No se han encontrado en la bibliografía estudios que analicen la cinética de la cloración de Sm_2O_3 considerando el efecto de la temperatura entre 200°C y 950°C , la masa total de la muestra entre 2 mg y 50 mg y el flujo total de gas entre $2,1 \text{ l.h}^{-1}$ y $7,9 \text{ l.h}^{-1}$. El análisis de estos parámetros y sus efectos sobre la velocidad de cloración constituyen el aporte original del presente capítulo.

7.2. Termodinámica

Al igual que la mayoría de los elementos que constituyen el grupo de los lantánidos [5, 38, 55], el Sm posee dos números estables de oxidación, 2+ y 3+, razón por la cual se pueden generar los siguientes compuestos clorados de este elemento: SmCl_2 , SmCl_3 y SmOCl . Aunque existen datos sobre la estructura cristalina de otros compuestos tales como: Sm_4OCl_6 y [74] y Sm_3Cl_7 [75] no se conocen datos sobre su estabilidad térmica y termodinámica. En el cuadro 7.1 se resumen algunas propiedades físicas pertenecientes a los derivados clorados del Sm [38, 55, 58]. Aunque es posible la existencia de dímeros en fase gaseosa para los tricloruros de lantánidos [55], en el caso del SmCl_3 sólo se consideró la presencia del monómero, la única especie en fase vapor conocida para este compuesto [76].

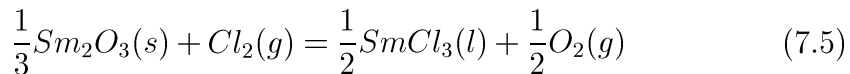
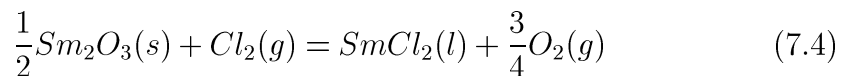
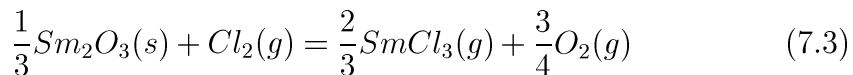
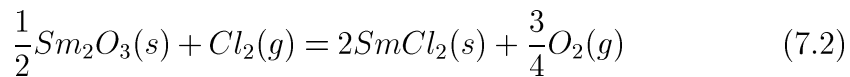
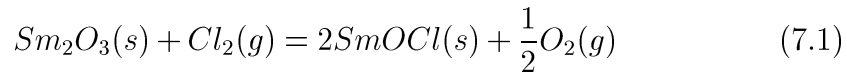
Cuadro 7.1: Propiedades físicas de los cloruros y oxiclорuros de Sm

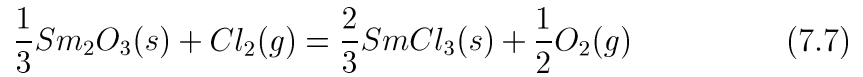
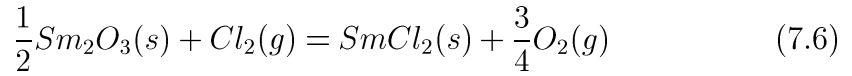
Compuesto	p.f. ($^{\circ}\text{C}$)	p.e. ($^{\circ}\text{C}$)	$\log P_v(\text{atm}) = A - \frac{B}{T(K)}$
SmOCl	se descompone	—	—
SmCl_2	858	—	$\log P_v(\text{atm}) = 15,01 - \frac{14770}{T(K)}$
SmCl_3	681	se descompone	$\log P_v(\text{atm}) = 8,7723 - \frac{16145,47}{T(K)}$

7.2.1. Análisis termodinámico previo

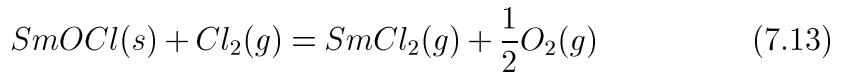
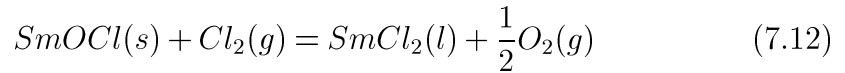
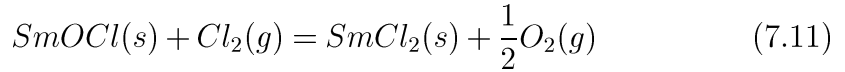
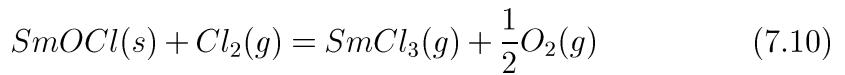
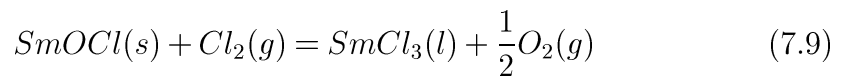
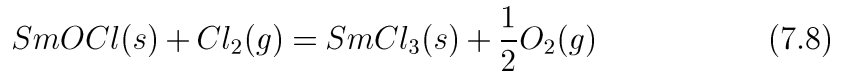
Considerando que el efecto de la temperatura se estudia en este sistema entre 200 $^{\circ}\text{C}$ y 950 $^{\circ}\text{C}$, los tres compuestos del cuadro 7.1 pueden estar presentes como productos de la cloración directa de Sm_2O_3 . Entonces, las reacciones que pueden producirse en este sistema son las siguientes [10]:

1. Por Cloración directa de Sm_2O_3 :

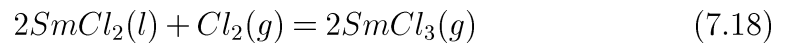
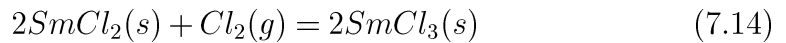




2. Por cloración directa de SmOCl , producto intermedio de reacción:



3. Por cloración directa de SmCl_2 , producto intermedio de reacción:



Por razones de claridad, en el diagrama de ellingham de la figura 7.1 sólo se muestran algunas de las reacciones consideradas (ec. 7.1 - 7.22), aunque los cálculos fueron realizados para todas ellas.

En esta figura, se observa que las reacciones que conducen a la formación de SmCl_3 a partir de la cloración directa de SmCl_2 (ec. 7.15, 7.21, 7.22) son las que tienen el menor valor de $\Delta G^0 \text{ kJ.mol Cl}_2^{-1}$, lo que indicaría que son las que deberían

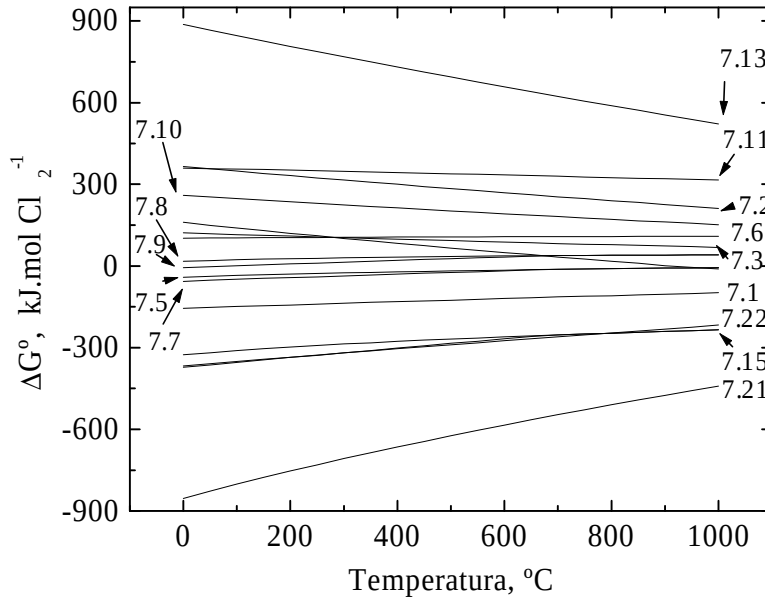


Figura 7.1: Diagrama de Ellingham de las reacciones consideradas en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$

producirse en este sistema. Sin embargo, debemos notar que la producción de SmCl_2 por cloración directa de $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})$ (ecs. 7.2, 7.4, 7.6, 7.11-7.13) poseen $\Delta G^0.\text{kJ.mol Cl}_2^{-1} > 0$. Por lo tanto, la producción de SmCl_2 no se llevaría a cabo y como consecuencia de ello, tampoco aquellas indicadas por (7.15, 7.21, 7.22).

Si no consideramos los casos discutidos previamente, entonces la reacción de la ec. (7.1) es la que debería llevarse a cabo en este sistema, ya que posee el menor valor de $\Delta G^0 \text{ kJ.mol Cl}_2^{-1}$.

7.2.2. Cálculos en equilibrio

Para tener una estimación de los productos de reacción y por ende de la posible estequiometría de la cloración, se hicieron cálculos en equilibrio bajo dos condiciones límites:

1. $\text{Cl}_2(\text{g})$ en exceso sobre el máximo consumo estequiométrico de Sm_2O_3 de acuerdo a las ec. (7.3), (7.5) y (7.7), para una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y una P_T igual a 101,3 kPa. Los resultados de este cálculo se resumen en el cuadro 7.2.
2. $\text{Cl}_2(\text{g})$ en defecto sobre el máximo consumo estequiométrico de Sm_2O_3 de acuerdo a las ec. (7.3), (7.5) y (7.7), para una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa y una P_T

igual a 101,3 kPa. Los resultados del cálculo se resumen en el cuadro 7.3.

Cuadro 7.2: Composición de fases en el equilibrio para cantidades de $\text{Cl}_2(\text{g})$ en exceso de acuerdo a las estequiometrías de las ec. 7.3, 7.5 y 7.7. Los cálculos fueron realizados para P_{v,Cl_2} igual a 30,3 kPa y P_T igual a 101,3 kPa.

Substancia	Cantidad inicial (mol)	300 °C	500 °C	950 °C
Fase gaseosa		Cantidad final (mol)		
Ar	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$
Cl_2	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$	$4,18 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-4}$
SmCl_3	—	—	—	$2,40 \cdot 10^{-10}$
SmCl_2	—	—	—	$2,64 \cdot 10^{-10}$
O_2	—	$4,44 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$
Fase condensada		Cantidad final (mol)		
$\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})$	$8,60 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
$\text{SmCl}_3(\text{s})$	—	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$8,37 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
$\text{SmCl}_3(\text{l})$	—	$9,03 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$
$\text{SmCl}_2(\text{s})$	—	—	—	—
$\text{SmOCl}(\text{s})$	—	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$

De los cálculos hechos en condiciones en exceso y defecto para el Cl_2 (cuadros 7.2 y 7.3) se concluye que las especies predominantes en el equilibrio producidas por la cloración del $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})$ son $\text{SmOCl}(\text{s})$ y $\text{O}_2(\text{g})$ lo cual sugiere que la reacción con la estequiometría de la ec. (7.1) es la que predomina en el equilibrio, conclusión que se halla en completo acuerdo con los resultados hallados en § 7.2.1.

7.3. Estudio preliminar del sistema, productos de reacción y estequiometría

7.3.1. Estudio preliminar

Para determinar los productos de reacción, se realizaron estudios preliminares que incluyeron mediciones no isotérmicas en flujo de $\text{Ar}(\text{g})$ - $\text{Cl}_2(\text{g})$. En la fig. 7.2 se muestra una curva termogravimétrica no isotérmica. El leve incremento de ΔM (cambio de masa obtenido de la lectura directa de la balanza) en las cercanías de

Cuadro 7.3: Composición de fases en el equilibrio para cantidades de $\text{Cl}_2(g)$ en defecto de acuerdo a la estequiometría de las ec. (7.3), (7.5) y (7.7). Los cálculos fueron realizados para P_{v,Cl_2} igual a 30,3 kPa y P_T igual a 101,3 kPa.

Substancia	Cantidad inicial (mol)	300 °C	500 °C	950 °C
Fase gaseosa		Cantidad final (mol)		
Ar	$5,99 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$
Cl_2	$1,29 \cdot 10^{-3}$	—	—	$1,44 \cdot 10^{-08}$
SmCl_3	—	—	—	—
SmCl_2	—	—	—	—
O_2	—	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-4}$
Fase condensada		Cantidad final (mol)		
$\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$	$8,60 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$6,03 \cdot 10^{-4}$
$\text{SmCl}_3(s)$	—	—	—	$4,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{SmCl}_3(l)$	—	—	—	$4,75 \cdot 10^{-10}$
$\text{SmCl}_2(s)$	—	—	—	—
$\text{SmOCl}(s)$	—	$5,14 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-4}$	$5,14 \cdot 10^{-4}$

190 °C (indicado por el punto “A”) marca el inicio de la reacción. El incremento de masa aumenta con la temperatura en el rango entre 200 °C y 350 °C. A 400 °C, punto “B” en la figura 7.2, se alcanza un máximo de ΔM , a partir del cual la ganancia de masa se detiene. Este ΔM es debida a la formación de un condensado. El sistema no registra cambios hasta que la temperatura alcanza los 600 °C (punto “C” en la figura 7.2), temperatura a partir de la cual se registra una lenta y progresiva pérdida de masa. Esta última parte de la curva, marcada por pérdida de masa, es debida o a una reacción de vaporización o de descomposición térmica del producto de reacción.

7.3.2. Productos de reacción

Para determinar los productos de reacción en este sistema, se hicieron análisis por DRX (§3.2) y EDE (§3.3), a muestras cloradas isotérmicamente. Las temperaturas seleccionadas se indican en la fig. 7.2. Las técnicas aplicadas a las muestras se indican mediante círculos llenos (DRX) y vacíos (EDE). Los cuadrados llenos en la misma figura, indican puntos en los cuales se tomaron imágenes MEB (§3.3).

En la figura 7.3 se muestran los difractogramas experimentales de muestras clo-

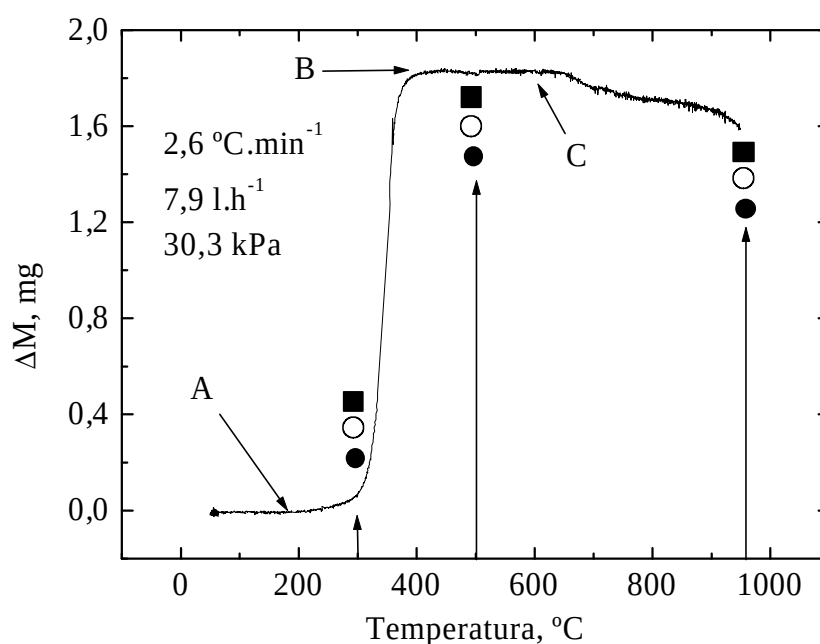


Figura 7.2: Curva TG no-isotérmica de la cloración de Sm_2O_3 .

radar a 300 °C (a) , 500 °C (b) y 950 °C (c), junto con los patrones de difracción de (d) SmOCl [77] y (e) Sm_2O_3 [51].

El único producto de reacción detectado a las tres temperaturas es SmOCl [77], lo cual puede deducirse si se comparan las líneas presentes en las figuras 7.3 (a), (b) y (c) con el patrón de difracción correspondiente (d). Análisis complementarios a esta técnica fueron llevados a cabo por EDE. Los resultados hallados utilizando esta técnica se resumen en el cuadro 7.4. Puede notarse que los porcentajes atómicos obtenidos se corresponden con los del SmOCl , lo cual está en acuerdo con los resultados hallados por DRX.

En la figura 7.4 se muestra una Imagen MEB del SmOCl obtenido por cloración directa de Sm_2O_3 a 950 °C. El oxiclورو formado consiste en placas superpuestas de distinto tamaño. Los tamaños de partícula son del orden de aquellos del óxido inicial cuya imagen se muestra en la figura 7.5, no apreciándose crecimiento o sinterizado de las placas. Obsérvese la marcada similitud entre las morfologías del Sm_2O_3 (reactivo) y del SmOCl (producto).

7.3.3. Estequiometría de la reacción

Los balances de masa practicados sobre las mediciones termogravimétricas isotérmicas y no isotérmicas, la identificación de productos por DRX y EDE de

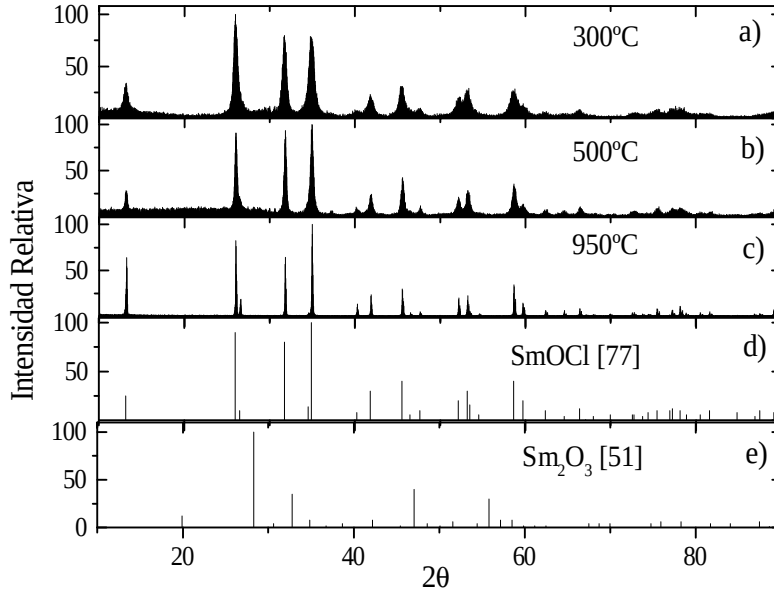
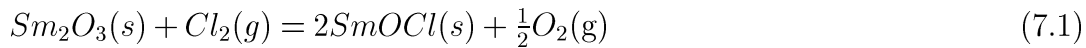


Figura 7.3: Difractograma de los productos de cloración de Sm_2O_3 . a) 300 °C. b) 500 °C c) 950 °C. d) Difractograma patrón de SmOCl [77]. e) Difractograma patrón de Sm_2O_3 [51].

muestras a diversos grados de reacción, indican que la estequiometría de la reacción que se lleva a cabo en este sistema en todo el rango de temperaturas estudiado está dada por la siguiente ec.:



7.4. Termogravimetría de la cloración de Sm_2O_3

En las secciones anteriores se obtuvo como resultado que la estequiometría de la reacción en todo el rango de reacción está dada por la ec. (7.1). La evolución temporal de esta reacción puede ser seguida 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 α , el grado de reacción, como fue explicado en la § 2.1.1.

Los cambios de masa de la reacción de cloración directa son expresados en función del cambio de masa de Sm_2O_3 a través de:

$$\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_2} = - \frac{\Delta M}{m_{0\text{Sm}_2\text{O}_3}} \quad (7.23)$$

Cuadro 7.4: Resultados de los análisis de EDE realizados a muestras tratadas por cloración isotérmica a tres temperaturas distintas 300 °C, 500 °C y 950 °C (indicadas por círculos vacíos en la figura 7.2)

Temperatura, °C	Muestra en la figura 7.3	Tamaño de partícula, μm	%at Sm	Cl
300	(a)	20x20	49	51
	(a)	10x10	50	50
	(a)	5 x 5	50	50
500	(b)	25x20	49	51
	(b)	25x25	49	51
	(b)	10x12	48	52
	(b)	5 x 5	50	50
950	(c)	20x20	49	51
	(c)	10x10	49	51
	(c)	10x10	49	50
	(c)	5 x 5	51	49

En esta ecuación, $\alpha_{Sm_2O_3}$, ΔM y $m_{0Sm_2O_2}$ 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 $\Delta M = f \cdot \Delta m_{Sm_2O_3}$ donde f es un coeficiente de corrección estequiométrica (obtenido de la ec. 7.1 y de valor igual a 6.3536) que relaciona el cambio de masa del óxido con el cambio de masa observado en la termobalanza, podemos transformar la ec. 7.23. en:

$$\alpha_{Sm_2O_3} = -\frac{f \cdot \Delta m_{Sm_2O_3}}{m_{0Sm_2O_3}} \quad (7.24)$$

Entonces, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$R_{clo, Sm_2O_3} = \frac{d\alpha_{Sm_2O_3}}{dt} = -\frac{f}{m_{0Sm_2O_3}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (s^{-1}) \quad (7.25)$$

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

$$r_{clo, Cl_2} = \frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{m_{0Sm_2O_3}}{1,103 \cdot PF(Sm_2O_3)} \cdot R_{clo, Sm_2O_3} \quad (mol \ Cl_2 \cdot s^{-1}) \quad (7.26)$$

donde $n(Cl_2)$ son los moles de Cl_2 y $PF(Sm_2O_3)$ es el peso fórmula de este óxido.

7.5. Efectos de transferencia de Masa

Como discutimos previamente en § 2.3; 5.5 y 6.7, es necesario discriminar el efecto de los fenómenos difusionales sobre la velocidad de reacción antes de proceder

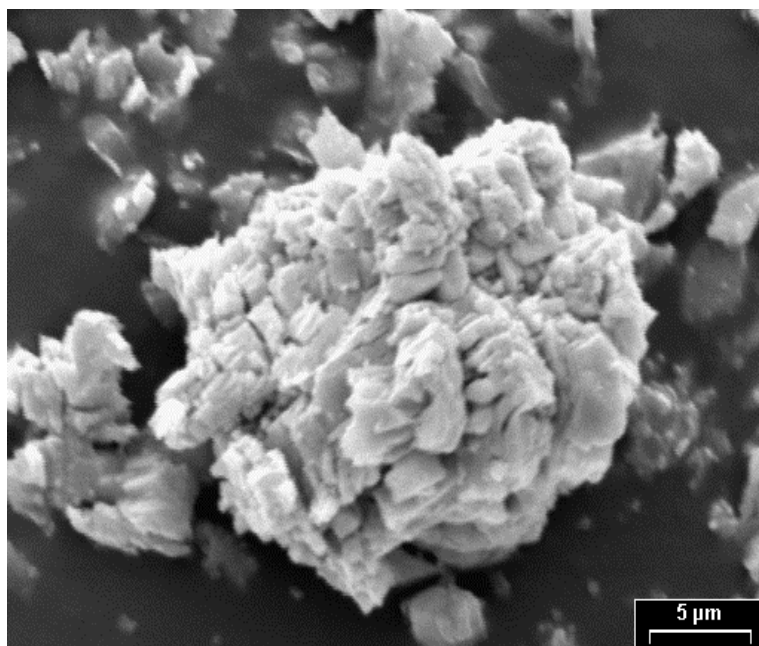
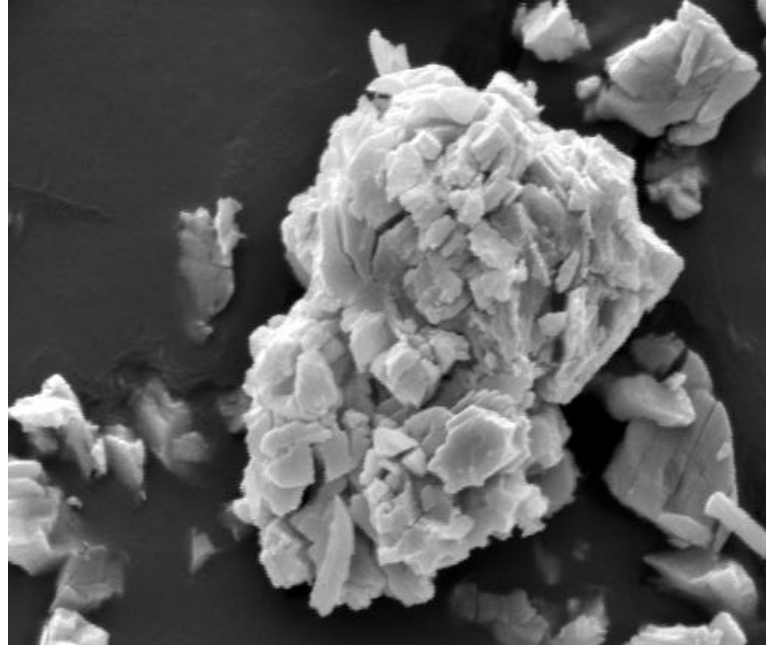


Figura 7.4: Imagen MEB de SmOCl obtenido por cloración directa a 950°C .

al estudio de los parámetros cinético químicos de la misma. Como lo hiciéramos en los sistemas $\text{CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)$ y $\text{CeO}_2(s)\text{-Cl}_2(g)\text{-C}(s)$, analizaremos los efectos de transferencia de masa externa y difusión en los poros sobre la velocidad de reacción.

7.5.1. Transferencia de masa externa

Como ya fue analizado en los capítulos 5 y 6, dos fenómenos se analizan en este caso: efecto del agotamiento gaseoso y transferencia de masa convectiva. El primer efecto fue estudiado variando el flujo total de gas entre $2,1 \text{ l.h}^{-1}$ y $7,9 \text{ l.h}^{-1}$. El análisis, a dos temperaturas distintas, se muestra en la figura 7.6. Puede observarse, en ambos casos, que un aumento en el flujo total de gas $2,1 \text{ l.h}^{-1}$ (curva 1) a $4,55 \text{ l.h}^{-1}$ (curva 2) se refleja en un incremento en la velocidad de reacción, sin embargo cuando este último valor es aumentado a $7,9 \text{ l.h}^{-1}$ (curva 3) no se producen cambios en la velocidad de reacción. Se concluye entonces que el agotamiento gaseoso deja de tener efecto sobre esta reacción para flujos iguales o superiores a $4,55 \text{ l.h}^{-1}$ en todo el rango de temperatura evaluado. El efecto de la transferencia de masa convectiva de gas se analiza comparando los valores experimentales de velocidad de reacción (ec. 7.26) con los valores de la ec. de Ranz-Marshall (ec. 2.11) corregida de acuerdo a lo discutido en la §.2.3.1. Los valores obtenidos y algunos de los parámetros utilizados para el cálculo se muestran en el cuadro 7.5. El estudio es realizado para muestras

Figura 7.5: Imagen MEB del Sm_2O_3 inicial.

iniciales de Sm_2O_3 de 10 mg bajo una P_{Cl_2} igual a 30,3 kPa, flujo total de gas de $4,55 \text{ l.h}^{-1}$ y P_T igual a 101,3 kPa. En este estudio, $L = 0,40 \text{ cm}$ para la ec. (2.11). Comparando los valores de las columnas cuarta y quinta, podemos ver que a

Cuadro 7.5: Comparación entre los valores de N_{Cl_2} y $r_{\text{clo,Cl}_2}$

$T^0 (^\circ\text{C})$	$D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\nu (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$N_{\text{Cl}_2} (\text{mol Cl}_2 \cdot \text{s}^{-1})$	$r_{\text{clo,Cl}_2} (\text{mol Cl}_2 \cdot \text{s}^{-1})$
250	0,30	0,27	$1,31 \times 10^{-7}$	$4,13 \times 10^{-10}$
300	0,35	0,32	$1,80 \times 10^{-7}$	$2,78 \times 10^{-9}$
350	0,41	0,41	$2,50 \times 10^{-7}$	$2,76 \times 10^{-8}$
600	0,76	0,67	$4,30 \times 10^{-7}$	$7,68 \times 10^{-8}$
700	0,92	0,81	$9,01 \times 10^{-7}$	$9,10 \times 10^{-7}$
950	1,36	1,21	$9,50 \times 10^{-7}$	$9,25 \times 10^{-7}$

temperaturas menores a 350°C la velocidad experimental (ec. 7.23) es de un valor al menos dos órdenes de magnitud menor que los valores de la ec. (2.11), lo que nos indica que entre 200°C y 350°C la velocidad no es afectada por transferencia convectiva de masa. Los valores de velocidad experimentales se acercan a los de la ec. (2.11) a temperaturas superiores a 350°C , lo que nos indicaría que la velocidad de reacción es fuertemente influenciada por transferencia de masa externa entre 350°C y

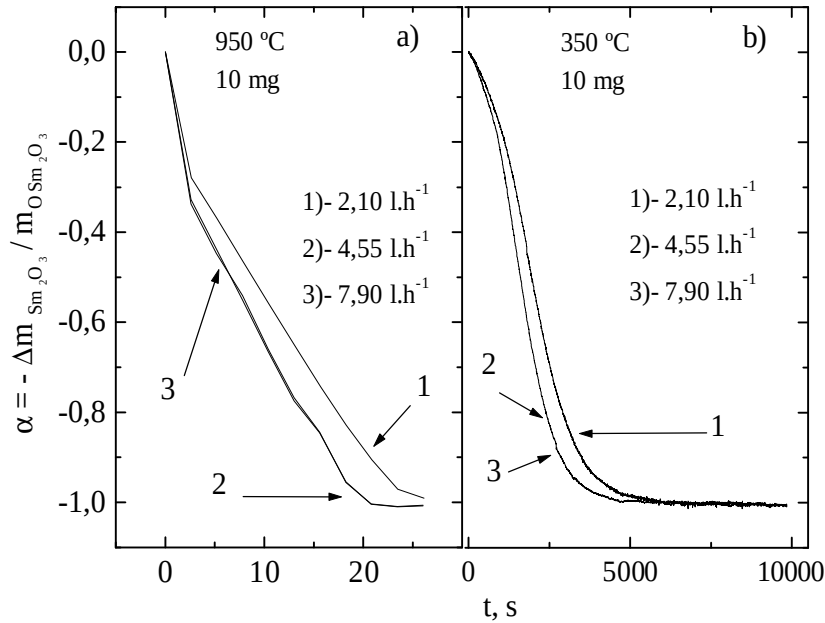


Figura 7.6: Efecto del agotamiento gaseoso sobre la velocidad de cloración de Sm_2O_3 . a) 950 °C. b) 350 °C

700 °C y controlada por este proceso a temperaturas superiores, entre 700 °C y 950 °C.

7.5.2. Difusión en los poros

Como se explicara en la §.2.3.2, el estudio del efecto de difusión en los poros se estudia manteniendo la geometría constante y variando la masa de la muestra. En la figura 7.7, se muestra este efecto para masas iniciales de Sm_2O_3 entre 3,5 y 50 mg. Se eligió 300 °C y 4,55 l.h⁻¹ como condiciones de estudio debido a que para esta temperatura y flujo total de gas, el sistema se halla fuera del control difusional por transferencia de masa externa. Del análisis de la figura, puede deducirse que la velocidad de reacción es aproximadamente similar para masas entre 3,5 y 5,5 mg. La velocidad de reacción disminuye conforme la masa inicial supera este último valor. Aunque podrían utilizarse masas menores a 10 mg, esto no asegura una geometría constante en el estudio [21] por lo que afecta la velocidad de cloración y la medición no es repetible, razón por la cual se seleccionaron masas iniciales de 10 mg.

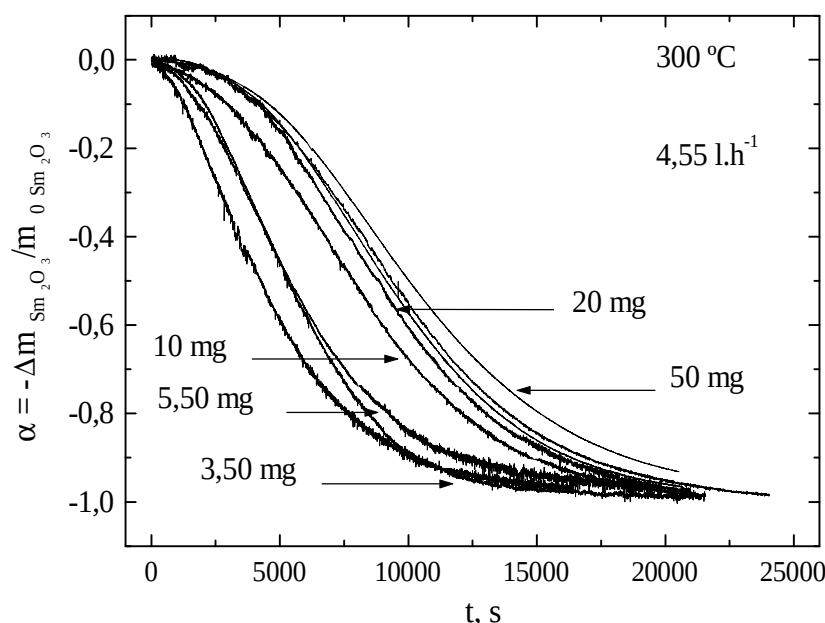


Figura 7.7: Efecto de difusión en los poros sobre la velocidad de cloración de Sm_2O_3 .

7.6. Efecto de la temperatura

7.6.1. Análisis entre 350 °C y 950 °C

Las curvas TG correspondientes a este estudio, se muestran en la figura 7.8. Puede verse que el efecto del cambio de temperatura sobre la velocidad de reacción es menor conforme esta variable aumenta. La reacción se completa rápidamente, alcanzando $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 1,0$ en los primeros minutos de reacción. Esta aseveración puede confirmarse si se analizan los valores de $\tau_{1,0}$ a distintas temperaturas. Éstos alcanzan 690 s, 36 s y 15 s a 400 °C, 600 °C y 950 °C respectivamente.

Como se observa en la figura 7.8 las curvas comienzan a aproximarse unas a otras conforme la temperatura supera los 600 °C lo cual está de acuerdo con los resultados hallados en el cuadro 7.5 donde se observa que los valores de velocidad de reacción se acercan a los de la ec. (2.11) lo que nos indica que la velocidad de reacción comienza a ser influenciada por transferencia de masa en la fase gaseosa a temperaturas superiores a 350 °C y es controlada por este proceso a temperaturas superiores a 700 °C.

7.6.2. Análisis entre 200 °C y 350 °C

Las curvas TG correspondientes a este estudio, se muestran en la figura 7.9. Puede notarse que la temperatura efecto sobre la velocidad de cloración en este

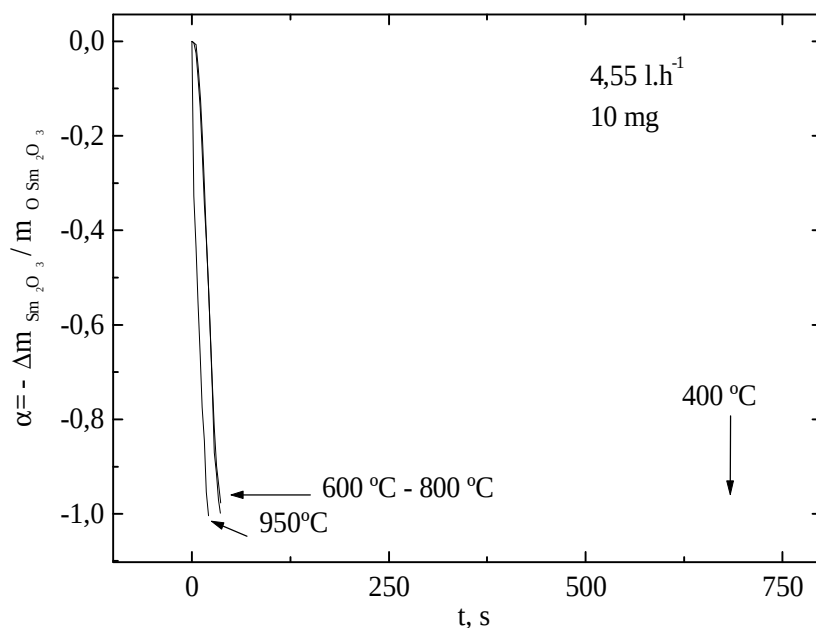


Figura 7.8: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de cloración de Sm_2O_3 en el rango de 400 °C a 950 °C

rango. Esta aseveración se manifiesta si comparamos los valores de $\tau_{0,5}$, el tiempo necesario para alcanzar un grado de reacción igual $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0,5$ a diferentes temperaturas. Este parámetro resulta ser 900 s, $2,716 \cdot 10^3$ s, $1,428 \cdot 10^4$ s y $4,133 \cdot 10^4$ s a 350 °C, 325 °C, 290 °C y 260 °C. En este rango de temperaturas, las curvas poseen forma de una sigmoide (forma de “S” típicas de reacciones que involucran procesos de nucleación y crecimiento [78-82]. Estas curvas muestran un mayor tiempo de inducción conforme la temperatura disminuye. No se conocen referencias de reacciones sólido-gas que presenten este tipo de comportamiento. Como se deduce de los valores de velocidad de cloración que se muestran en el cuadro 7.5 la velocidad de reacción no está controlada por transferencia externa de masa.

7.6.3. Energías de activación y regímenes de reacción

El cálculo de la E_a de la cloración de Sm_2O_3 en el rango de temperaturas entre 200 °C y 350 °C se muestra en la figura 7.10. La figura está dividida en dos zonas de acuerdo al rango de temperaturas involucrado. La zona I corresponde a temperaturas entre 200 °C y 270 °C. La zona II corresponde a temperaturas entre 270 °C y 350 °C. En la zona I, las líneas no son paralelas entre sí, lo que nos indica que el mecanismo o la contribución relativa de los mismos cambia conforme $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ aumenta. El valor

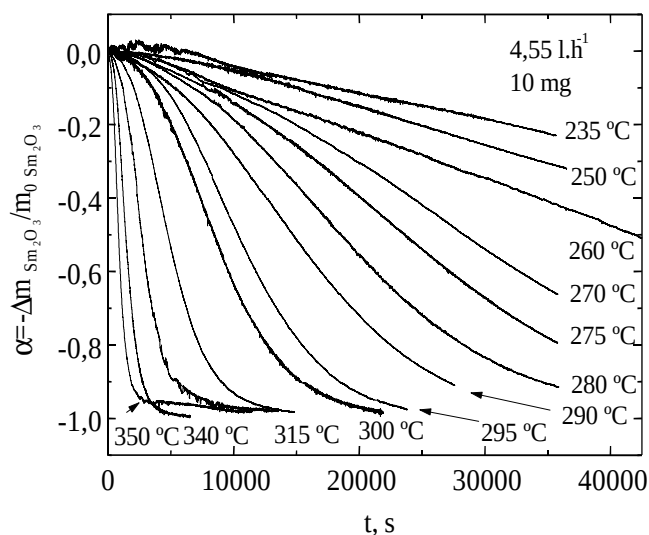


Figura 7.9: Efecto de la temperatura sobre la velocidad de cloración de Sm_2O_3 en el rango de 200 °C a 350 °C

de energía de activación aparente en este rango varía entre 20 y 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A 270 °C, las rectas muestran un quiebre, a partir del cual se incrementa la pendiente. Las rectas se vuelven aproximadamente paralelas lo que nos indica que el mecanismo dominante es el mismo en todo el rango de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ involucrado. Aunque sólo se muestran las rectas correspondientes a $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0,1; 0,3; 0,5$ y $0,7$, los cálculos de E_{ap} fueron realizados para varios valores de $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ entre 0,1 y 0,9. El valor de E_{ap} hallado es igual a $129 \pm 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

De acuerdo a lo discutido en la § 2.3.4 un valor alto de E_{ap} indica la presencia de control químico o mixto. [26].

Siempre que en una reacción que se encuentra bajo un dado regimen controlante, sea químico o mixto, en un determinado rango de temperaturas y presenta un quiebre en las curvas de E_a , estamos en la presencia de un cambio de mecanismo de reacción (§ 2.3.4). Si este cambio involucra una disminución del valor de E_a conforme la temperatura aumenta, se asume que la reacción está seleccionando un camino más sencillo entre etapas en serie. Si por el contrario, el cambio involucra un aumento del valor de E_a conforme la temperatura aumenta, la reacción está eligiendo el camino más sencillo entre alternativas en paralelo. Ambas alternativas, paralelo (a) y serie (b), se muestran gráficamente en el inserto superior de la figura 7.10.

El cambio en el valor de E_a , observado entre las zonas I y II está asociado a un

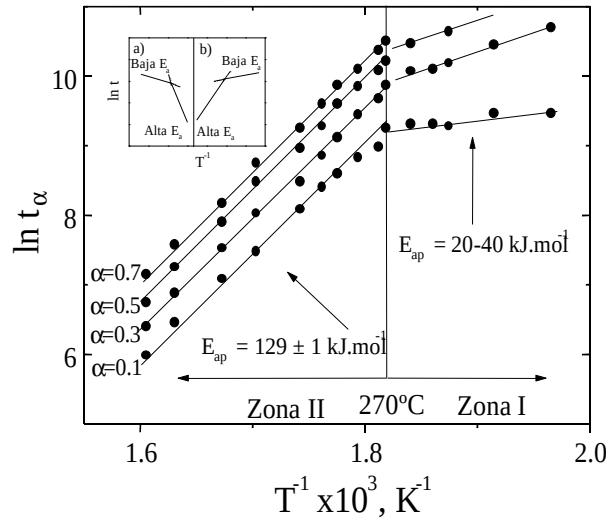


Figura 7.10: Energía de activación en el rango de temperatura de 200 °C a 350 °C

cambio en el mecanismo de reacción entre etapas en paralelo de acuerdo al inserto superior (b). Se supone que ambos mecanismos están bajo control químico o mixto.

En el rango de temperaturas superior, entre 350 °C y 950 °C, el valor medio de $E_{ap} = 12 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Aunque no se muestran los valores de E_a , los cálculos fueron hechos para $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ entre 0,1 y 0,9. Este valor tan bajo de E_a sugiere que la reacción está influenciada o controlada por transferencia de masa externa [26]. Esta aseveración está en acuerdo con los resultados mostrados en la fig. 7.8 y en el cuadro 7.5.

La disminución en los valores de E_a de $129 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (zona II en la figura 7.10) a $12 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ conforme la temperatura se incrementa sobre 350 °C, está en acuerdo con un comportamiento tipo Arrhenius para procesos en serie e indica un cambio en el regimen controlante de la reacción. En este caso, produciéndose un pasaje de control químico o mixto a control por transferencia de masa externa. Un resumen del mecanismo de control, rango de temperaturas válido y valores de E_a obtenidos se muestra en el cuadro 7.6.

Cuadro 7.6: Resumen de regímenes controlantes, energías de activación y rangos de temperatura involucrados

Rango de Temperatura, $T^0(\text{C})$	Rango de α	E_a , kJ.mol^{-1}
200 - 270	0,1-0,5	20 -40
270 - 350	0,1-0,9	129 ± 1
350 - 950	0,1-0,9	12 ± 7

7.7. Aplicación de un modelo para describir la cloración de Sm_2O_3

7.7.1. Descripción de la fenomenología de la reacción

Como se discutió en las secciones anteriores, la reacción de cloración de Sm_2O_3 está controlada o influenciada a temperaturas mayores a 350°C por transferencia de masa externa (§ 7.6.1) y a temperaturas menores a ésta por control mixto o químico (§ 7.6.2). Esta última zona de temperaturas está controlada por dos mecanismos de reacción en paralelo bajo control químico o mixto.

En la figura 7.11 se muestran los difractogramas de la cloración de Sm_2O_3 a distintos $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ a para la curva TG de 300°C presentada en la figura 7.9. Puede notarse que los únicos compuestos presentes en la muestra son Sm_2O_3 y SmOCl lo cual está en completo acuerdo con la estequiometría global de la reacción determinada en la § 7.3. Esta estequiometría indica que se forma un sólido (SmOCl) sobre el sólido inicial (Sm_2O_3) y vimos en las imágenes MEB que no se producía mayor cambio morfológico en las partículas del sólido inicial con respecto a las del sólido final (figuras 7.4 y 7.5). Por otra parte la forma general de las curvas $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} - t$ de la figuras 7.6 - 7.9 es la de una sigmoide, forma típica de un proceso de nucleación y crecimiento [13, 82]. Este razonamiento también está en acuerdo con la generación de una fase sólida (SmOCl) sobre otra fase sólida (Sm_2O_3) sobre la cual no se detecta la formación de otra fase distinta (fig. 7.11) Es posible, por lo tanto, tratar a la reacción de cloración como la formación de SmOCl a partir de la fase inicial Sm_2O_3 por un proceso global de nucleación y crecimiento.

El parámetro que representa la fracción de fase transformada [82] se corresponde con $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, lo cual es cierto porque se asume que los núcleos de SmOCl se generan sobre el Sm_2O_3 , ya que no se encuentra ningún otro producto intermedio como se viera en la fig. 7.11.

La nucleación y crecimiento de la nueva fase (SmOCl) puede ser representada por el modelo de Johnson, Mehl y Avrami (JMA)[78-81]. Este modelo asume que la frecuencia de nucleación es máxima o constante al inicio de la transformación y

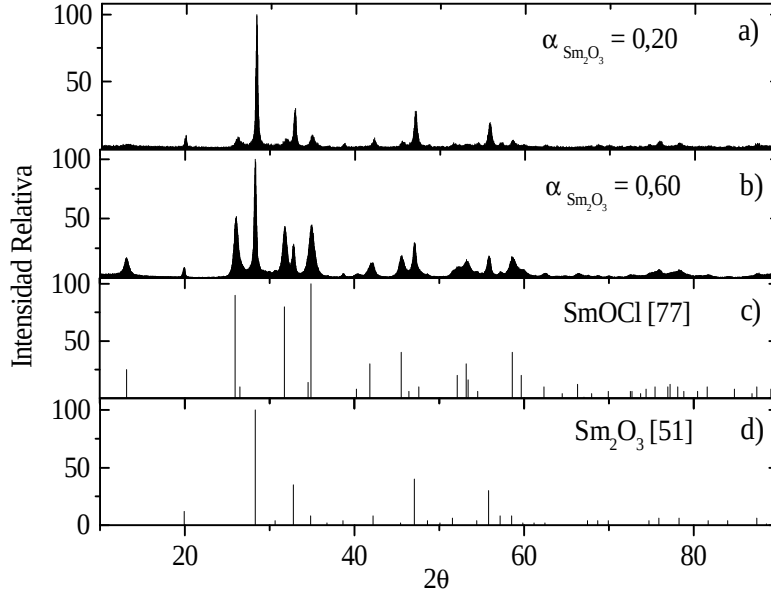


Figura 7.11: Difractogramas de los productos de reacción a 300 °C a) $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0,2$. b) $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0,6$. c) Patrón de difracción de SmOCl [77]. d) Patrón de difracción de Sm_2O_3 [51].

decrece durante la misma. La siguiente ecuación rige este comportamiento:

$$\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 1 - e^{-k \cdot t^n} \quad (7.27)$$

En la ec (7.28), $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ es la fracción transformada de este óxido, t es el tiempo de la transformación y k y n son parámetros que dependen del mecanismo de la transformación. Los valores de n reflejan la morfología del crecimiento y por ende el tipo de mecanismo por el cual el crecimiento se desarrolla [13, 82]. La energía de activación del proceso global también puede obtenerse a partir de los valores de k , si la misma es tratada de acuerdo a una ley de Arrhenius.

7.8. Ajuste de los datos experimentales

Para determinar los parámetros n y k de la sección anterior, se hicieron ajustes experimentales de diversos exponentes sobre las curvas TG correspondientes a la figura 7.9. Un resumen de los valores hallados de n y k para las curvas se encuentra en el cuadro 7.8. La expresión que ajusta los valores experimentales entre 235 °C y

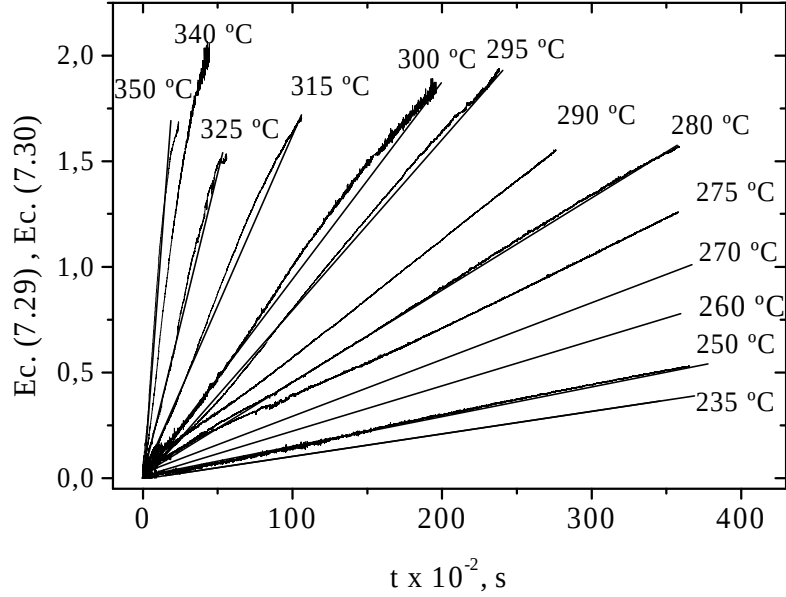


Figura 7.12: Ajuste de los datos experimentales de la figura 7.9 en el rango de temperatura de 235 °C a 350 °C

270 °C, se corresponde con:

$$k.t = \frac{2}{3}(\ln(1 - \alpha))^{\frac{2}{3}} \quad (7.28)$$

Mientras que la que ajusta los valores experimentales entre 270 °C y 350 °C es:

$$k.t = \frac{1}{2}(\ln(1 - \alpha))^2 \quad (7.29)$$

La energía de activación de los procesos involucrados en el cálculo anterior pueden ser obtenidos a partir de los valores de k calculados en la segunda columna. Si se representa k por una función de Arrhenius, E_a puede ser obtenida de la siguiente expresión:

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R_g T} + \ln(k_0) \quad (7.30)$$

En la figura 7.13 se muestra gráficamente la ec. (7.31). En el rango de temperaturas mayor (350 °C a 270 °C) el valor de E_{ap} alcanza los $130 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ mientras que a temperaturas menores (270 °C - 350 °C) el valor al que llega es de $45 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Este cambio en el valor de E_{ap} puede claramente notarse en el quiebre que la curva presenta en 270 °C en la figura 7.13. Como se discutiera en la § 2.3.4, este comportamiento donde la E_a aumenta conforme aumenta la temperatura corresponde a

Cuadro 7.7: Valores de n y k obtenidos de los ajustes de la figura 7.12.

T, °C	n (fig 7.12)	k (s ⁻¹)(fig 7.12)	R
350	2	$7,78 \cdot 10^{-4}$	0,993
340	2	$5,53 \cdot 10^{-4}$	0,997
325	2	$3,04 \cdot 10^{-4}$	0,998
315	2	$1,61 \cdot 10^{-4}$	0,998
300	2	$9,47 \cdot 10^{-5}$	0,998
290	2	$8,28 \cdot 10^{-5}$	0,999
280	2	$4,34 \cdot 10^{-5}$	0,999
270	2/3	$2,93 \cdot 10^{-5}$	0,999
260	2/3	$1,79 \cdot 10^{-5}$	0,999
250	2/3	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,999
235	2/3	$1,03 \cdot 10^{-5}$	0,999

procesos donde operan mecanismos en paralelo y el cambio en E_a está relacionado con la conveniencia energética que presenta el camino alternativo [25].

7.9. Discusión sobre los resultados obtenidos del modelo

Para describir la cloración de Sm_2O_3 se eligió un modelo que representa un proceso de nucleación y crecimiento (JMA) [13, 78-82], basado en la nucleación y crecimiento de una fase sólida (SmOCl) sobre otra fase sólida (Sm_2O_3). Este modelo posee dos parámetros característicos: n y k . El primero refleja la morfología del crecimiento y el tipo de proceso que predomina [13, 82]. A temperaturas entre 270 °C y 350 °C, la ec. (7.30) es la expresión que mejor ajusta los datos experimentales. Los parámetros n y k se muestran en el cuadro 7.7.

Los parámetros de esta expresión se corresponden con los de un proceso donde tanto la nucleación como el crecimiento son procesos limitantes, en este caso la velocidad de crecimiento está limitada por la reacción química que se produce en los límites del núcleo en desarrollo [13]. El proceso global se desarrolla con una E_{ap} del orden de $130 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figura 7.13). A medida que la temperatura disminuye, se produce un cambio en la E_{ap} . Este cambio implica una disminución de E_a que alcanza el valor de $45 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Estos valores son, para cada rango, equivalentes a los calculados por otro método § 7.6.3. Este cambio se correlaciona con un cambio en el proceso que rige la reacción: en este caso el mejor ajuste de los datos experimentales se obtiene aplicando la ec. (7.29). Los parámetros incluidos en esta ecuación están relacionados con un proceso controlado por crecimiento pero donde la

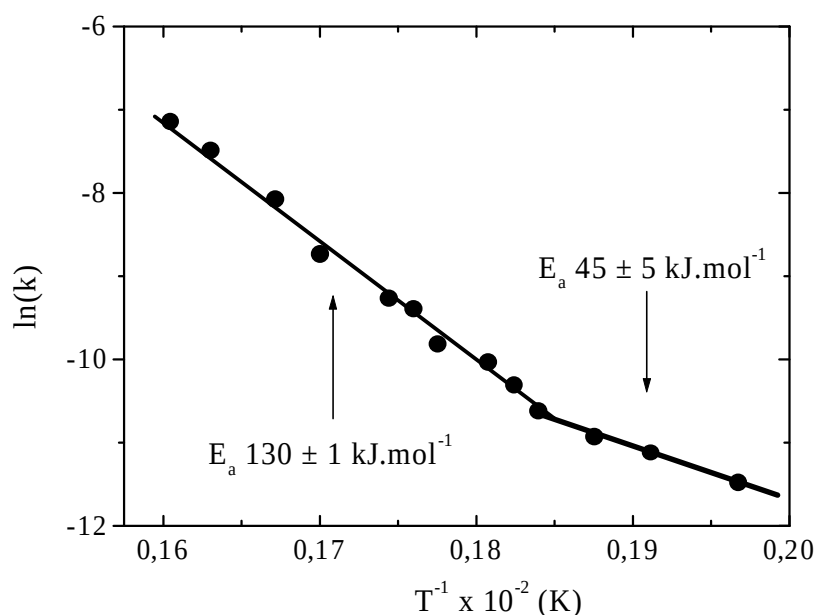


Figura 7.13: Ec. (7.31) con los datos de k del cuadro 7.8. Los valores de E_{ap} a cada rango de temperatura se muestran en la misma figura.

velocidad global del mismo está limitada por la velocidad de difusión desde el límite de la fase hasta la superficie [13]. Este nuevo proceso tiene correlación con el cambio en la E_{ap} a medida que el $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ es mayor (Figura 7.10), lo cual está relacionado a su vez con el cambio en la profundidad y contacto entre las partículas de la muestra. La estrecha relación que tiene el proceso global con la reacción química superficial no permite obtener los valores intrínsecos correspondientes a la reacción química, sino que son parámetros aparentes, asignados al proceso global.

7.10. Resumen y conclusiones del capítulo

En este capítulo hemos discutido las interacciones presentes en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$. La primera aproximación a la estequiometría de la reacción fue dada por el análisis termodinámico, concluyéndose que la reacción de la ec. 7.1, era la más favorecida.

A diferencia del sistema $\text{CeO}_2(\text{s})\text{-Cl}_2(\text{g})$, la cloración en este caso está termodinámicamente favorecida. Esta diferencia también se transfiere al campo cinético: la reacción de cloración de Sm_2O_3 se lleva a cabo aún en sistemas cerrados y la temperatura de inicio de reacción es mucho más baja que la de la cloración de CeO_2 , ya que en este sistema se acerca a los 190°C mientras que en el caso del CeO_2

la temperatura de inicio se sitúa en 800°C .

El análisis del efecto de los procesos difusionales, muestra que para flujos mayores a $4,55 \text{ l.h}^{-1}$, la reacción ya no es afectada por agotamiento gaseoso. La comparación entre los valores de velocidad experimentales y los obtenidos por ecuaciones semiempíricas como la Ec (2.11) nos permite concluir que la velocidad de la reacción se halla fuera del control de la transferencia de masa convectiva entre 200°C y 350°C , influenciada por este proceso entre 350°C y 600°C y controlada por él entre 700°C y 950°C .

Los cálculos de E_a nos permiten confirmar que la reacción se halla controlada por dos regímenes diferentes de acuerdo al rango de temperaturas involucrado: entre 350°C y 950°C influída y controlada por transferencia de masa externa con un valor medio de E_{ap} de $12 \pm 7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Entre 200°C - 350°C bajo la influencia de control mixto o químico. En este último rango la E_a presenta un quiebre que divide en dos al rango a temperaturas: a mayores a 270°C la E_{ap} alcanza un valor de $129 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, aquí las pendientes de las curvas que definen la E_a son paralelas a todos los $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ involucrados lo que nos indica que el mecanismo es el mismo a lo largo de la evolución de la reacción. A temperaturas menores a 270°C , la energía de activación es menor y las rectas no son paralelas para todos los $\alpha_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ evaluados, lo que nos indica que el mecanismo de reacción es distinto conforme la misma evoluciona. Estos valores resultan ser aparentes pues la reacción se encuentra afectada por procesos difusionales.

Este cambio de menor valor a mayor valor de E_{ap} conforme la temperatura aumenta, nos indica que la reacción está eligiendo el camino más sencillo entre alternativas en paralelo, donde se asume que ambos mecanismos de reacción están bajo el control químico o mixto. Para dilucidar este interrogante, se propusieron diversos ajustes de la función $G(\alpha)$. Los mejores ajustes fueron hechos a través de modelos de tipo de nucleación y crecimiento. Para describir este proceso se utilizó un modelo ya propuesto en la bibliografía: el modelo JMA (Johnson, Mehl y Avrami). El modelo permitió hallar los parámetros relativos al proceso de nucleación y crecimiento, con lo cual se obtiene una aproximación a los fenómenos involucrados en el proceso global, sin embargo hasta este punto sólo se puede asegurar que el valor asignado a E_a (obtenido del modelo) es sólo aparente (correspondiente al proceso global) y no el correspondiente a la reacción química.

Capítulo 8

Carbocloración de Sm_2O_3

En este capítulo se analizan las interacciones producidas en el sistema $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$ - $\text{C}(s)$ con el fin de determinar los productos de reacción, la estequiometría y los regímenes cinéticos involucrados en la carbocloración. Los resultados son discutidos en conjunto con los hallados en el capítulo 7.

Para analizar la cinética de la cloración de este sistema, se llevaron a cabo mediciones termogravimétricas (§ 3.1.1) variando la masa total de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$ - $\text{C}(s)$ entre 2 mg y 10 mg, el flujo total de gas entre $2,11 \text{ l.h}^{-1}$ y $7,9 \text{ l.h}^{-1}$, el porcentaje de carbono (m/m) en la mezcla inicial entre 4 y 18,50 % y la temperatura entre 200°C y 950°C .

Debido a que uno de los productos de cloración, el SmCl_3 , es higroscópico [38], se realizaron mediciones complementarias en el sistema gravimétrico (§ 3.1.2) para aislar los productos de reacción y evitar su hidrólisis antes de ser analizados por DRX (§3.2). Esta técnica y EDE (§3.3) fueron usadas para caracterizar los reactivos e identificar los productos en este sistema. Los cambios morfológicos fueron evaluados con la ayuda de MEB (§ 3.3).

Con los resultados hallados, se proponen esquemas simples que describen la reacción.

El capítulo concluye con un resumen de los resultados obtenidos en este sistema.

8.1. Antecedentes sobre la carbocloración de Sm_2O_3

No se ha encontrado en la bibliografía referencias concretas sobre la carbocloración individual de Sm_2O_3 , aunque como se mencionara en el capítulo correspondiente a la cloración de este óxido, es posible llevarla a cabo con diferentes agentes clorantes [8, 58]. Tal como sucedió con aquellos trabajos citados en la carbocloración de $\text{CeO}_2(s)$, en estos estudios no se ha analizado la cinética de la carbocloración

de Sm_2O_3 utilizando $\text{C(s)}-\text{Cl}_2(\text{g})$ como agente clorante, tampoco se ha establecido fehacientemente la estequiometría de la misma ni considerado los efectos de la temperatura entre 400°C y 950°C , flujo total de gas o efecto del contenido de carbono sobre la reacción. Los resultados obtenidos variando estos parámetros constituyen el aporte original del presente capítulo.

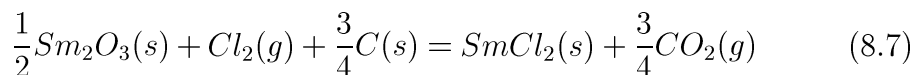
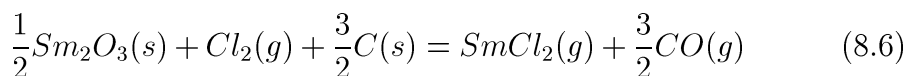
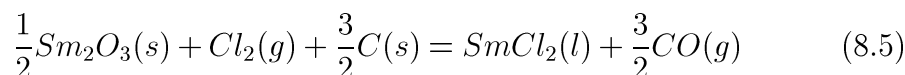
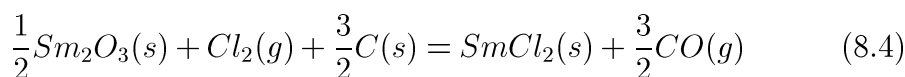
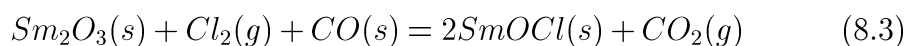
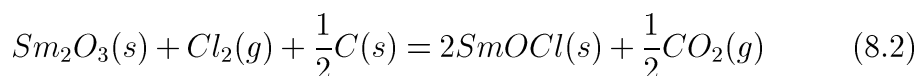
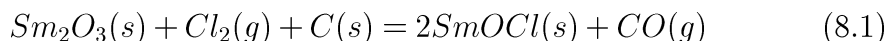
8.2. Termodinámica

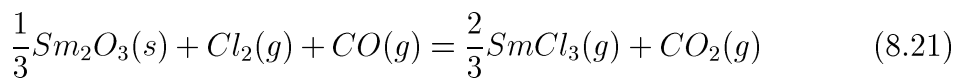
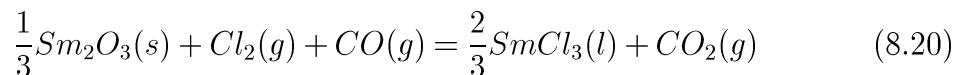
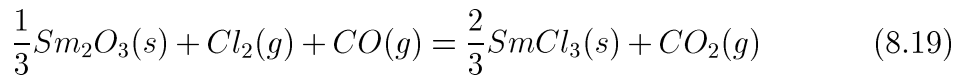
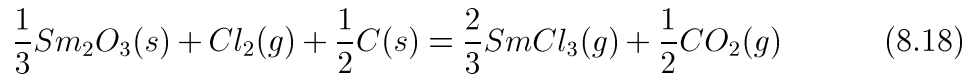
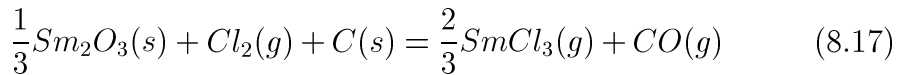
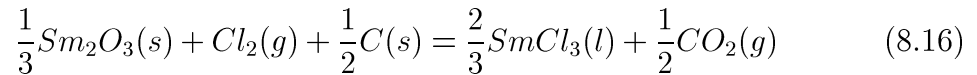
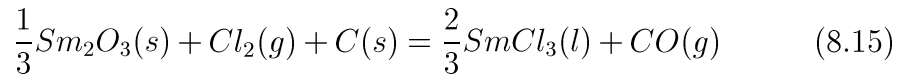
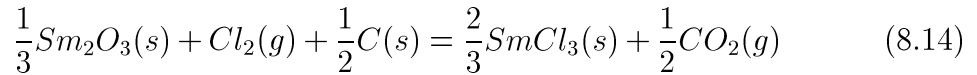
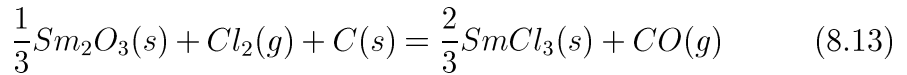
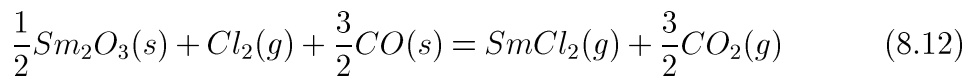
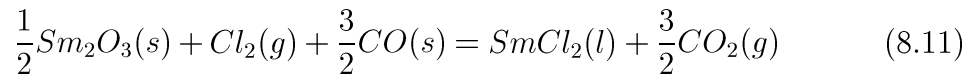
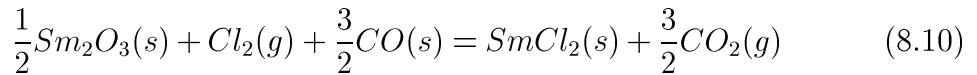
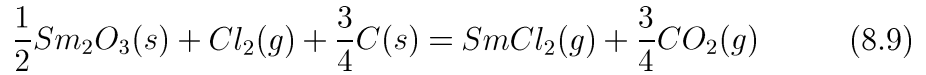
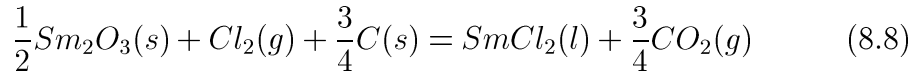
Como se analizara en el capítulo anterior, el SmCl_2 , el SmCl_3 y el SmOCl son los posibles productos de reacción de la cloración directa de Sm_2O_3 . Estos compuestos también pueden ser productos de la reacción de cloración de la mezcla $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})-\text{C}(\text{s})$. Pero además de $\text{O}_2(\text{g})$, debemos considerar las formación de $\text{CO}(\text{g})$ y $\text{CO}_2(\text{g})$. Por lo que, como fue analizado en el caso de la carbocloración de CeO_2 , debe establecerse la estequiometría de la reacción o reacciones, si se produce más de una, en el rango de temperaturas evaluado antes de proceder al estudio cinético de las interacciones en este sistema.

8.2.1. Análisis termodinámico previo

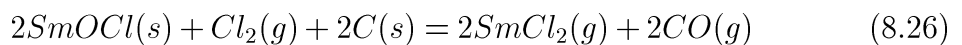
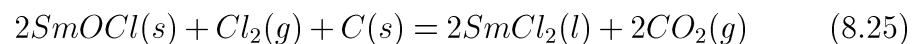
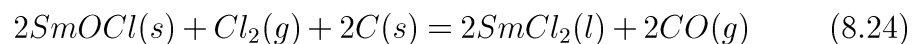
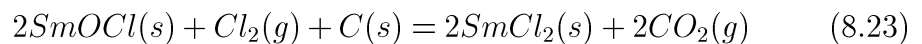
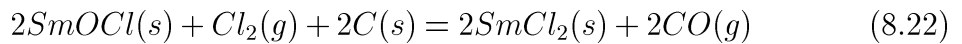
En este sistema, pueden producirse las reacciones correspondientes a la cloración directa de Sm_2O_3 , lo que implica que también debemos considerar aquí la posibilidad de formación de productos a través de las ecuaciones (7.1 a 7.22). Además de éstas, también pueden estar presentes las siguientes reacciones [10]:

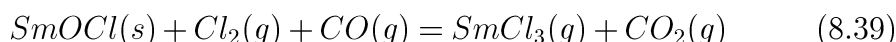
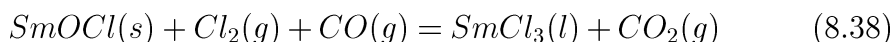
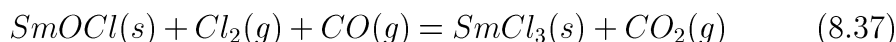
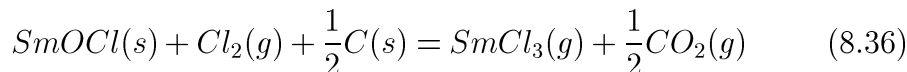
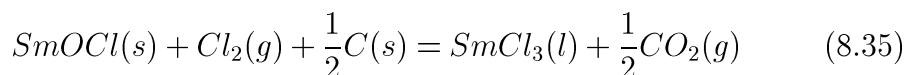
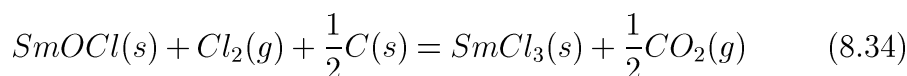
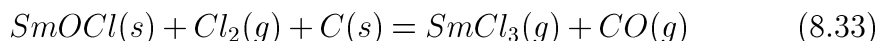
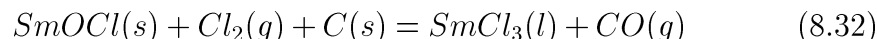
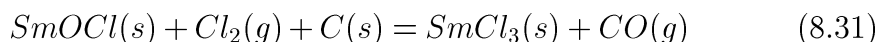
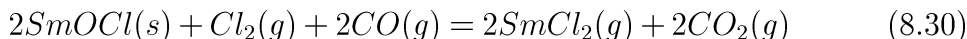
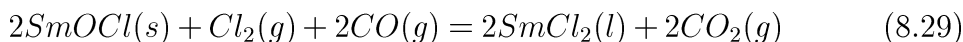
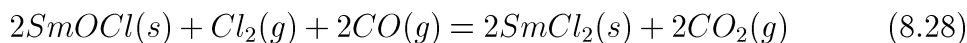
1. Por carbocloración del $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{s})$ inicial, donde también se considera que al formarse $\text{CO}(\text{g})$, éste puede transformarse a su vez, en un agente reductor:



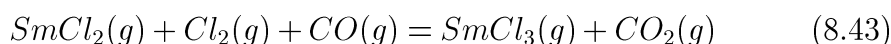
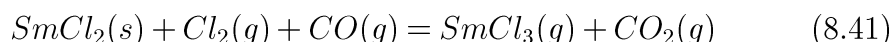
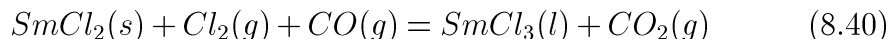


2. Por carbocloración del $\text{SmOCl}(s)$ producido como intermediario de reacción:





3. Por carbocloración del $\text{SmCl}_2(s, l, g)$ producido como intermediario de reacción:



Las ecuaciones (7.1 a 7.22) (cloración directa de $\text{Sm}_2\text{O}_3(s)$, cap. 7) y (8.1 a 8.43) (carbocloración de este óxido) son consideradas en los diagramas de Ellingham de las figuras 8.1 y 8.2. El primero corresponde a las ec. cuyo $\Delta G^0 > -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ y el segundo para aquellas cuyo $\Delta G^0 < -100 \text{ kJ.mol}^{-1}$. En ambos casos y por razones de claridad y espacio, no se muestran todos los casos y se indican los valores más representativos extremos. Debemos notar aquí, que las reacciones que no son espontáneas y por lo tanto no están termodinámicamente favorecidas son aquellas que tienen su $\Delta G^0 > 0$ (figura 8.1). Entre éstas se encuentran algunas reacciones de la cloración directa (cap.7) y entre las reacciones de carbocloración que poseen un $\Delta G^0 > 0$ podemos indicar las (8.26, 8.27 y 8.30). Esto nos dice que aunque la obtención del SmOCl puede ser termodinámicamente favorecida (8.1, 8.2 y 8.3), su posterior conversión a $\text{SmCl}_2(s, l, g)$ o a $\text{SmCl}_3(g)$ no lo es. Este criterio es de utilidad para descartar posibles reacciones presentes en el sistema.