

El microscopio electrónico de barrido utilizado tiene una alta magnificación (140000 x) y una gran profundidad de campo. Esta última característica le permite tener en foco objetos que están en diferentes planos.

La resolución lograda por el microscopio está asociada al volumen de la muestra excitada por el haz de electrones primario. Aquél depende del diámetro y energía del haz de electrones y de la composición de la muestra.

Las resoluciones promedio son 1 Å, 100 Å y 1000 Å para rayos X, electrones secundarios y electrones retrodispersados, respectivamente.

La preparación de muestras requiere determinados cuidados y cuando las muestras no son conductoras deben metalizarse con una delgada capa de oro para evitar que repela al haz primario de electrones que se traduce en un brillo excesivo en la imagen.

### 3.4. Caracterización de los sólidos de partida

Las reacciones sólido-gas son afectadas fuertemente por las características de la microestructura de los sólidos presentes en el sistema. Entre las características más relevantes que se presentan se encuentran tamaño, morfología y forma de grano.

Estas características no permanecen inalteradas durante la reacción y los cambios producidos en el sólido afectan fuertemente la velocidad de reacción.

El estudio de la evolución de estas variables a lo largo de la reacción aporta pistas importantes para decidir el mecanismo de reacción y el posterior diseño de un reactor en el caso de diseño para un proceso sea del tipo industrial o a escala de laboratorio. Es por ello que es importante caracterizar a los sólidos de partida.

#### 3.4.1. Área específica

La determinación del área específica de los óxidos y distribuciones de tamaños de poros en el rango (20-3000Å) fue determinada por adsorción de N<sub>2</sub> bajo el método B.E.T. utilizando un equipo Digisorb 2600 v4.02. de la U.A de Tecnología de Materiales y Dispositivos - división Cerámicos Especiales.

Se determinaron los siguientes valores de Área B.E.T. para Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (6,57 ± 0,04) m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. y para CeO<sub>2</sub>: (4,06 ± 0,02) m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Los valores de Área B.E.T. y densidad para el carbón fueron determinados previamente. Los valores son 0,55 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y 2,27 g.cm<sup>-3</sup>, respectivamente.

#### 3.4.2. Distribución de tamaño y morfología de las partículas

La distribución de tamaño y morfología de las partículas fue observada mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido utilizando las imágenes de electrones secundarios.

Imágenes y análisis fueron desarrollados en la sección Caracterización de Materiales del CAB utilizando un equipo SEM 115 de la firma Philips Electronic Instruments. El  $\text{CeO}_2$  posee una distribución de tamaños de partículas entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ . Debido, en parte, a que las partículas se aglutinan en aglomerados, algunos de estos aglomerados llegan a alcanzar 50  $\mu\text{m}$ . Una imagen MEB de este óxido se puede ver en la figura 3.8. El  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  posee una distribución de tamaños entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ . Las

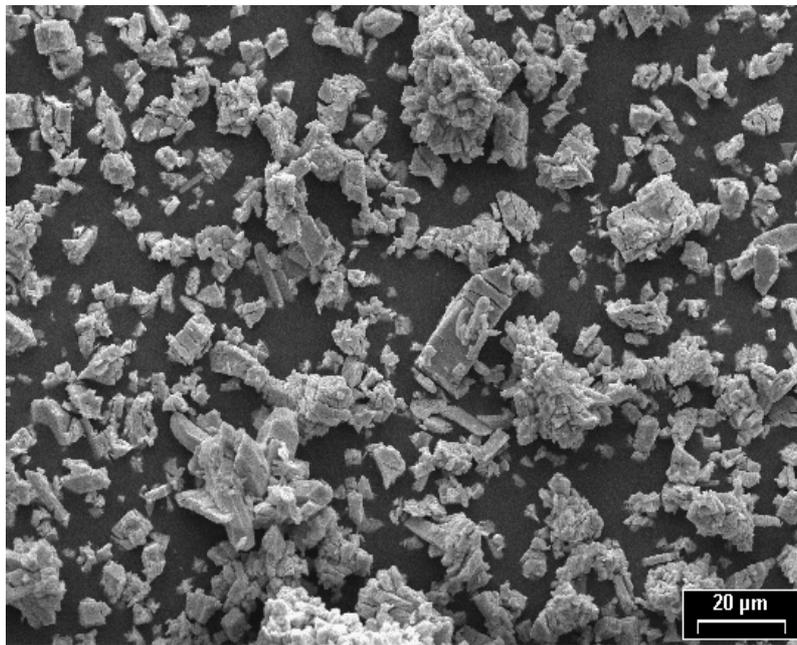
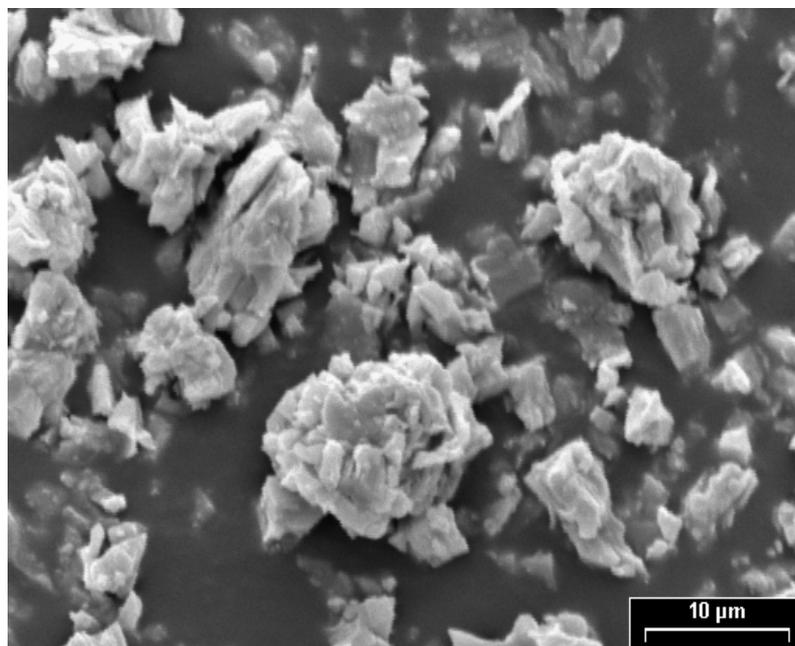


Figura 3.8: Partículas de  $\text{CeO}_2$ .

partículas de este óxido son similares a placas y estas se agrupan en aglomerados que pueden alcanzar hasta los 50  $\mu\text{m}$ . Una imagen MEB de las partículas de este óxido puede observarse en la figura 3.9. El carbono utilizado en esta tesis doctoral fue preparado previamente [49]. El mismo proviene de la calcinación de sacarosa (Fluka Chemie AG) en atmósfera inerte a 980  $^{\circ}\text{C}$  por 48 h.

El carbono fue pasado por malla hasta obtener una medida de  $-200 + 275$  (ASTM).

Una imagen MEB de los carbones usados puede verse en la figura 3.10. Los carbones presentan superficies lisas y bordes escarpados y el tamaño es uniforme debido a que fueron previamente tamizados.

Figura 3.9: Partículas de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.4.3. Análisis por difracción de rayos X

Los difractogramas correspondientes a Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> y sus mezclas fueron obtenidos usando un difractómetro de polvos Philips modelo PW 1710/01. Se empleó radiación proveniente de un ánodo de cobre (radiación CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54178\text{\AA}$ ) y la radiación difractada fue monocromatizada con un monocromador de grafito.

La calibración del goniómetro fue realizada utilizando una pastilla de silicio como patrón externo.

En la figura 3.11 se muestra el difractograma experimental correspondiente a CeO<sub>2</sub> junto con el difractograma del patrón [50] el cual corresponde a CeO<sub>2</sub> perteneciente al sistema espacial *Fm3m* (cúbico).

No se detectaron líneas pertenecientes a otra fase. Del ancho medio de las líneas de difracción puede determinarse el grado de cristalinidad de la muestra. En la figura 3.12 se muestra el difractograma experimental correspondiente al Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junto con el del patrón [51] correspondiente a Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> perteneciente al sistema espacial *Ia3* (cúbico). No se detectaron líneas pertenecientes a otras fases de este óxido.

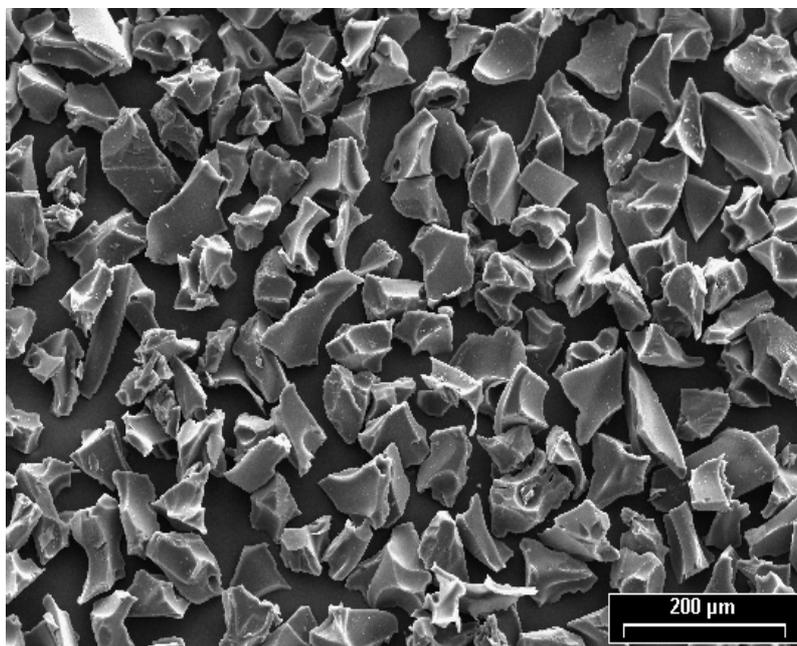


Figura 3.10: Partículas de carbón.

#### 3.4.4. Preparación y tratamiento de muestras

Los reactivos sólidos de la sección anterior fueron utilizados para los experimentos de cloración directa (cap. 5) y (cap. 7). Debido a que el  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  puede adsorber  $\text{H}_2\text{O}$  y/o  $\text{CO}_2$  del aire, formando hidróxidos o carbonatos [52], este óxido fue previamente secado a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{Ar}(\text{g})$  durante 30 minutos antes de ser clorado de acuerdo a los métodos de las § 3.1.2 y § 3.1.4. Para obtener las mezclas utilizadas en los experimentos de carbocloración de  $\text{CeO}_2$  (cap. 5), carbocloración de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (cap. 8) y carbocloración de la mezcla  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-C}$  (cap. 11) los óxidos fueron previamente secados 24 hs a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  en aire [53]. Las mezclas fueron obtenidas por mezclado mecánico de sus componentes. Este mezclado se llevó a cabo en un mezclador tipo “pantalón”, que obedece a este nombre por su forma de letra “Y” invertida, adosado a un motor giratorio. En este dispositivo se colocaron masas conocidas de los reactivos que se trataron durante 4 hs. La composición de las mezclas se fijó por pesada. Dado que el grado de mezcla puede afectar a los valores nominales, el contenido de  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  en las mezclas se verificó mediante el método Rietveld de cuantificación de fases [45]. Para verificar el porcentaje de C en la mezcla se utilizó el método de calcinado en aire [36]. En este método, 10 alícuotas de la muestra fueron removidas, pesadas y calcinadas en aire a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 hs. Luego fueron nuevamente pesadas. La diferencia entre los valores de masas inicial y final fue el porcentaje de C en la muestra. La dispersión en valores no superó el 5 %. Un re-

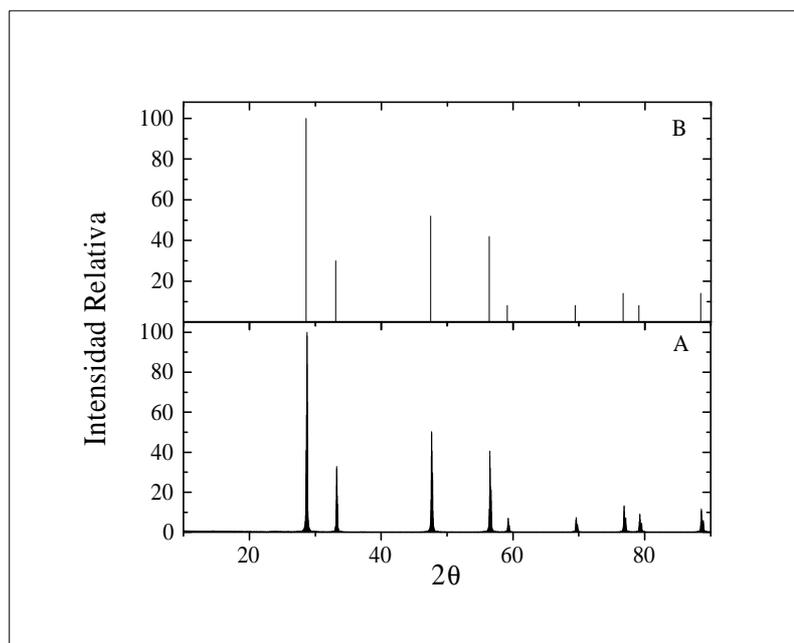


Figura 3.11: A) Difractograma experimental de rayos X correspondiente al  $\text{CeO}_2$  de partida. B) Líneas correspondientes al patrón [50].

sumen del porcentaje de las muestras obtenidas por estos métodos se muestra en el cuadro 3.3. Los valores nominales originales se corresponden con los de pesada.

Cuadro 3.3: Composición (% m/m) de las mezclas utilizadas. Valores medidos por pesada.

Muestra	Composición (% m/m)
C1	$\text{CeO}_2$ (94 %)-C(6 %)
C2	$\text{CeO}_2$ (88 %)-C(12 %)
C3	$\text{CeO}_2$ (84 %)-C(16 %)
C4	$\text{CeO}_2$ (70 %)-C(30 %)
S1	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ (96 %)-C(4 %)
S2	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ (89,50 %)-C(10,50 %)
S3	$\text{Sm}_2\text{O}_3$ (81,50 %)-C(18,50 %)
SC1	$\text{CeO}_2$ (50 %)- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (50 %)
SCC1	$\text{CeO}_2$ (45 %)- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ (45 %)-C(10 %)

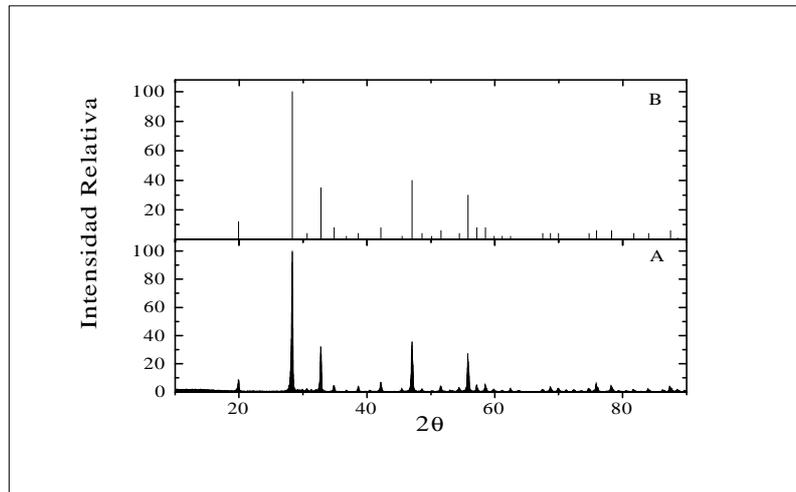


Figura 3.12: A) Difractograma experimental de rayos X correspondiente al  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  de partida. B) Líneas correspondientes al patrón [51]

### 3.4.5. Preparación y tratamiento de muestras higroscópicas

Como se mencionara anteriormente, la técnica de rayos X es utilizada para la identificación de productos condensados. Debido a que los cloruros de Sm y Ce son higroscópicos [38], las muestras obtenidas del sistema gravimétrico deben ser tratadas en atmósfera inerte, por lo que para ser analizadas en el difractómetro debe evitarse su contacto con la atmósfera. Por lo que las muestras son colocadas en un dispositivo especial, cuya imagen se muestra en la figura 3.13. El portamuestra consta de dos partes, el portamuestras propiamente dicho (fabricado en Al) y un tornillo regulable en altura el cual es cubierto por la muestra. Para evitar su contacto con la atmósfera, la muestra es, a su vez, recubierta con una película de mylar. Sin embargo, esta película agrega una señal en el difractograma de la muestra entre 20 y 28 de  $2\theta$  la cual debe ser descontada de la misma. Para ello, se realiza una medición de la señal obtenida del difractómetro con el mylar colocado sobre el portamuestra de Al (figura 3.14 (a)), bajo las mismas condiciones en la cual es pasada la muestra higroscópica. Esta señal es descontada en la medición. En la medición sin muestra se observa la señal de los picos de Aluminio [54] (figura 3.14 (b)), los cuales no se observan en la señal obtenida de la muestra higroscópicas correspondientes pues son cubiertas por la muestra respectiva cuando esta es preparada sobre el portamuestra.

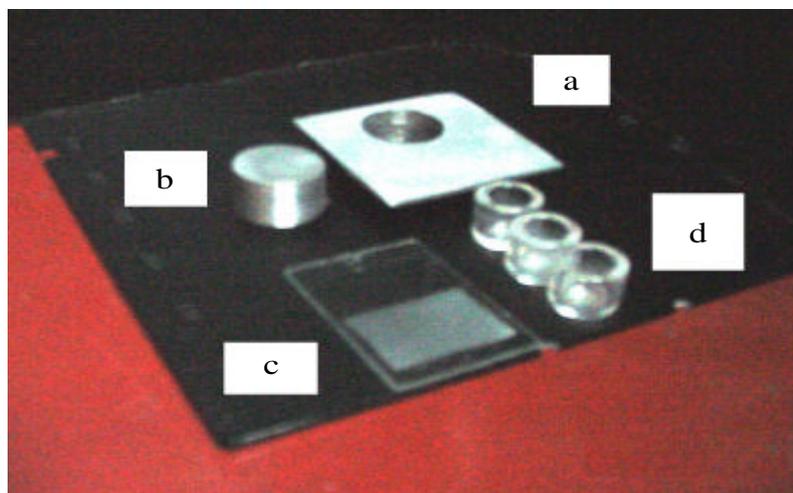


Figura 3.13: (A) Portamuestra de aluminio.(B) Tornillo de ajuste. Portamuestras tradicional de vidrio (c) y de cuarzo para horno (d)

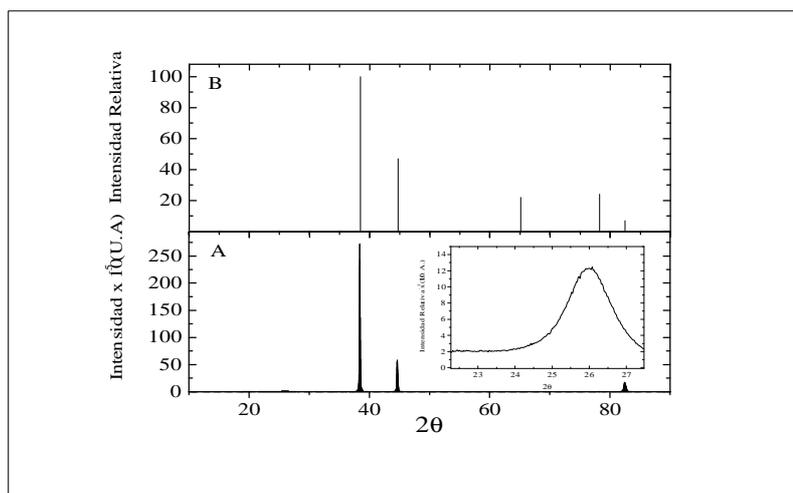


Figura 3.14: A) Señal de aluminio en el portamuestra utilizado para la medición bajo la técnica de rayos X de sustancias higroscópicas. El inserto superior derecho muestra una ampliación de la zona correspondiente a la señal de mylar. B) Patrón de difracción de Al [54]



# Capítulo 4

## Evaporación de $\text{CeCl}_3$

### 4.1. Motivaciones para este estudio

Durante los estudios preliminares de la cloración de  $\text{CeO}_2(s)$  con  $\text{Cl}_2(g)$  que serán presentados en el capítulo 5, se pudo determinar que la cinética de la cloración directa está influenciada por dos procesos: la formación de  $\text{CeCl}_3(s, l)$  debida a la reacción entre  $\text{CeO}_2(s)$  y  $\text{Cl}_2(g)$  y la posterior evaporación de este cloruro.

Este segundo proceso debía ser analizado individualmente para poder determinar su importancia en relación a la reacción de cloración.

La oportunidad de realizar este estudio individualmente surgió cuando de los análisis preliminares de cloración de  $\text{CeO}_2(s)$  con  $\text{Cl}_2(g)$  en la presencia de  $\text{C}(s)$ , (tal como se verá en el capítulo 6), se determinó que esta reacción estaba compuesta por dos procesos en serie:

1. Formación de  $\text{CeCl}_3(s, l)$  por carbocloración.
2. Evaporación de  $\text{CeCl}_3$

Un registro de ambos procesos, se presenta en la figura 4.1, donde se muestra una curva termogravimétrica típica del proceso de carbocloración a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Como se adelantó en el cap. 3, la TG es la técnica principal, por lo que las curvas TG van a aparecer frecuentemente. En estas curvas, en el eje X se indica el tiempo transcurrido y en el eje Y el cambio de masa obtenido en la termobalanza, respectivamente.

La curva de la figura 4.1 es un buen ejemplo de los comportamientos que pueden observarse en un proceso sólido-gas.

En el punto “A”, la masa inicial de la muestra está formada por  $\text{CeO}_2(s)$  y  $\text{C}(s)$  en exceso estequiométrico con respecto al óxido. En ese instante, el  $\text{Cl}_2(g)$  es introducido en el sistema.

La carbocloración se lleva a cabo entre este punto y “B”. Como resultado, se produce una ganancia de masa ( $\Delta m$ ), la cual representa la formación de un producto

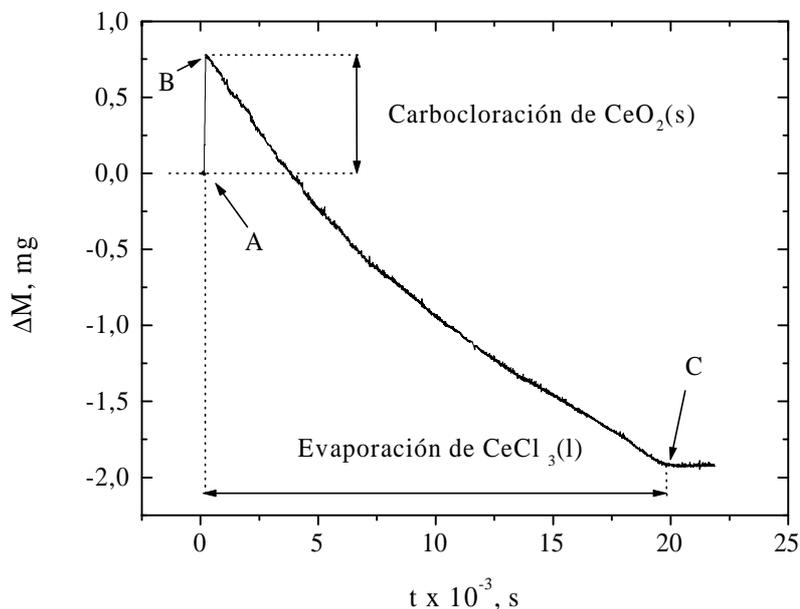


Figura 4.1: Curva TG de la carbocloración de  $\text{CeO}_2$  a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Entre los puntos “A” y “B” se lleva a cabo la carbocloración. Entre los puntos “B” y “C” ocurre la evaporación de  $\text{CeCl}_3$ .

condensado. Este producto condensado es  $\text{CeCl}_3(s, l)$ . Su identidad fue confirmada por las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía dispersiva en Energía (EDE) como se verá en el capítulo 6. No se hallaron restos de  $\text{CeO}_2(s)$  en este punto.

Los compuestos presentes en el punto “B” son entonces,  $\text{CeCl}_3(s, l)$  y  $\text{C}(s)$ . Entre el punto “B” y el punto “C” se produce una pérdida de masa, representada por el cambio negativo en  $\Delta m$ , este comportamiento nos indica que el condensado se ha evaporado del sistema. En el punto “C”, el único sólido residual es  $\text{C}(s)$ , el cual estaba en exceso estequiométrico sobre la masa inicial de  $\text{CeO}_2(s)$ . Entonces, el proceso que transcurre entre los puntos “B” y “C” es la evaporación de  $\text{CeCl}_3(s, l)$ .

El estudio de carbocloración, ofrecía la posibilidad de formar rápidamente un producto volátil como el  $\text{CeCl}_3(s, l)$  “in situ” y en las mismas condiciones de flujo, temperatura y  $P_{\text{Cl}_2}$  que la reacción de cloración directa de  $\text{CeO}_2(s)$ , con lo cual brindaba los datos necesarios para discriminar su contribución al proceso global de la cloración directa.

Es importante notar que la TG nos brinda los cambios de masa totales, por lo que cualquier procedimiento que pueda desacoplar procesos que involucran cambios de masa individuales son esenciales para el presente estudio. Esta situación animó la

presentación de este estudio como capítulo previo a la cloración directa de  $CeO_2$  (capítulo 5) y carbocloración de  $CeO_2$  (capítulo 6).

Aquí veremos las características de este proceso, estudiado por TG, y analizaremos su cinética en función de la temperatura entre 850 °C y 950 °C. Con los resultados hallados, se propone un ajuste de datos que simula el proceso real. El capítulo finaliza con un resumen de los aportes más relevantes.

## 4.2. Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la evaporación de $CeCl_3$

Aunque se conocen algunos trabajos realizados utilizando TG a fin de establecer o reevaluar datos de  $P_v$  de distintos compuestos [28, 30-31], no se ha estudiado la cinética de la evaporación de cloruros de lantánidos utilizando esta técnica. En este caso, su estudio es de doble interés porque permite discriminar su efecto sobre la velocidad de cloración de  $CeO_2$  y porque al ser el cloruro un producto de la reacción, también permite extender el análisis a la posibilidad de separación de los productos a distintas temperaturas, favoreciendo el diseño apropiado del reactor.

## 4.3. Termogravimetría de la evaporación de $CeCl_3$

Debido a que los cloruros de lantánidos son higroscópicos [38], cualquier manejo de muestras de estos compuestos debe hacerse en ambientes carentes de humedad.

El  $CeCl_3(s, l)$  fue preparado por reacción de carbocloración de  $CeO_2$  (esta reacción se analiza con detalle en el cap. 6) como se explica en § 4.1. La reacción era llevada a cabo isotérmicamente entre los puntos “A” y “B”. Una vez formado el  $CeCl_3(s, l)$  en este último punto, la medición termogravimétrica era seguida hasta “C”, donde  $\Delta m$  alcanzaba un valor estable. Después de la remoción del crisol en el punto “C”, el único reactivo remanente en el mismo era el exceso de  $C(s)$  presente en la mezcla inicial  $CeO_2(s)-C(s)$ . Por lo tanto, en este capítulo analizaremos la evolución de la curva TG de la figura 4.1 entre los puntos “B” y “C”, dejando el análisis de la primera parte de la curva para el capítulo 6.

Este estudio fue llevado a cabo en las mismas condiciones experimentales en las que se llevó a cabo la cloración de  $CeO_2$  (cap. 5): flujo total de gases igual a 7,9  $l \cdot h^{-1}$  y  $P_{Cl_2}$  igual a 30,3 kPa, debido a que estos resultados serán utilizados en la discusión de la cinética de la interacción  $CeO_2(s) - Cl_2(g)$  (cap.5).

En el rango de temperaturas estudiado, el  $CeCl_3(l)$  se evapora como un monómero [55]. La evolución temporal de la evaporación de  $CeCl_3(l)$  puede ser

seguida por termogravimetría (§ 3.1.1). El cambio de masa puede ser expresado en función de  $\alpha$ , el grado de reacción, como fue explicado en § 2.1.1.

Los cambios de masa son expresados en función de la pérdida de masa de  $CeCl_3(l)$  a través de:

$$\alpha_{CeCl_3} = -\frac{\Delta M}{m_{0CeCl_3}} \quad (4.1)$$

En esta ecuación,  $\alpha_{CeCl_3}$ ,  $\Delta M$  y  $m_{0CeCl_3}$  representan el grado de evaporación, el cambio de masa observado en la termobalanza y la masa inicial del  $CeCl_3$ , respectivamente.

Como experimentalmente se verifica que  $\Delta M = \Delta m_{CeCl_3}$  (el cambio de masa total sólo se debe a la evaporación de  $CeCl_3$ ), podemos transformar la ec. (4.1). en:

$$\alpha_{CeCl_3} = -\frac{\Delta m_{CeCl_3}}{m_{0CeCl_3}} \quad (4.2)$$

Entonces, la velocidad de vaporización puede expresarse como:

$$R_{evap,CeCl_3} = -\frac{d\alpha_{CeCl_3}}{dt} = -\frac{1}{m_{0CeCl_3}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (s^{-1}) \quad (4.3)$$

Esta ecuación puede expresarse en función de la desaparición de  $CeCl_3(l)$  como:

$$r_{evap,CeCl_3} = R_{evap,CeCl_3} m_{0CeCl_3} \quad (mg \ CeCl_3 \cdot s^{-1}) \quad (4.4)$$

## 4.4. Efecto de la temperatura

El efecto de esta variable fue estudiado entre 850 °C y 950 °C para masas de 2,6 mg, en atmósfera  $Cl_2(g)$ - $Ar(g)$  bajo una  $P_{Cl_2}$  igual a 30,3 kPa y bajo un flujo total de gas de 7,9 l.h<sup>-1</sup>. Las curvas correspondientes se muestran en la fig. 4.2, donde el origen de la curva corresponde al punto “B” de la figura 4.1.

En dicha figura, se observa un marcado incremento de la velocidad de evaporación a medida que la temperatura se incrementa, lo cual es debido al incremento en la fuerza impulsora para que la evaporación se produzca, esto es, un incremento en la  $P_{vCeCl_3}$ , cuya dependencia con la temperatura viene dada por la siguiente expresión [55]:

$$\log P_v(kPa) = \frac{1634,7}{T} + 2,803 - 0,6 \log T \quad (4.5)$$

El cálculo de la  $E_a$  de acuerdo al procedimiento mencionado en § 2.3.4, se muestra en la figura 4.3. Puede verse que las rectas de  $E_{ap}$  son prácticamente paralelas a todas temperaturas, lo que nos indica que el mecanismo por el cual transcurre el proceso es el mismo. Aunque sólo se muestran 4 curvas, los cálculos de  $E_{ap}$  se

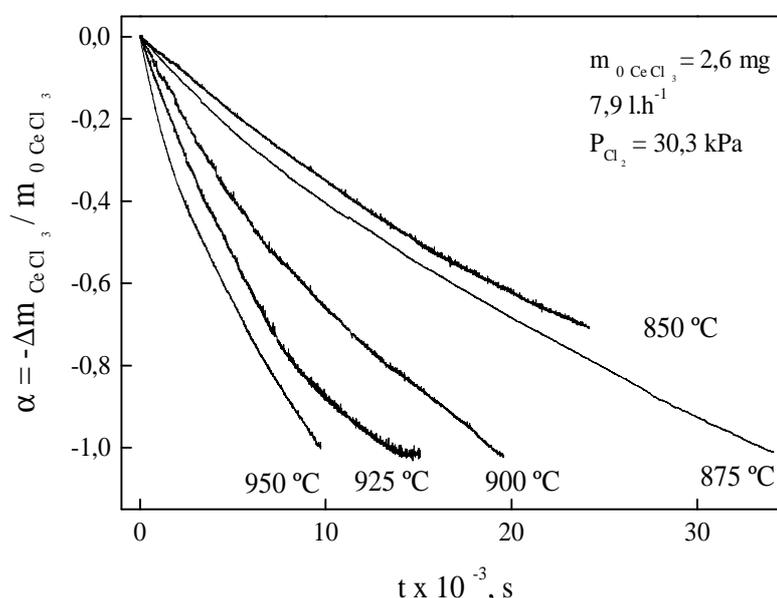


Figura 4.2: Efecto de la temperatura en la evaporación de  $\text{CeCl}_3$ .

hicieron para varios  $\alpha_{\text{CeCl}_3}$  entre 0,1 y 0,9. El valor de  $E_{ap}$  obtenido para este proceso es de  $184 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Ahora bien, el valor correspondiente al cambio de entalpía para la evaporación de  $\text{CeCl}_3$  en vacío, que dado que es un proceso endotérmico debería ser menor o igual a  $E_a$ , es del orden de  $243 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  [10] y  $306 \text{ kJ.mol}^{-1}$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [10], lo cual estaría en contradicción con la  $E_a$  calculada.

Esta discrepancia con los valores de este trabajo puede deberse a las diferentes situaciones físicas consideradas: los valores de este trabajo fueron obtenidos para un sistema abierto y en flujo bajo en atmósfera de  $\text{Cl}_2(\text{g})\text{-Ar}(\text{g})$  (§ 3.1.1), mientras que los valores bibliográficos de entalpía de evaporación corresponden a un sistema cerrado, en equilibrio y bajo vacío [10].

## 4.5. Cinética de evaporación

Observaciones hechas a temperatura ambiente, de muestras de  $\text{CeCl}_3$  parcialmente evaporadas (cap. 6) evidencian que el  $\text{CeCl}_3$  se evapora a partir de una esfera compacta formada durante la carbocloración (cap. 6).

Esta forma es retenida cuando la muestra es observada a temperatura ambiente. Considerando que el rango de temperaturas de estudio para la evaporación de  $\text{CeCl}_3$  es superior a  $816,9 \text{ }^\circ\text{C}$ , la temperatura de fusión de  $\text{CeCl}_3$  [55], es posible representar

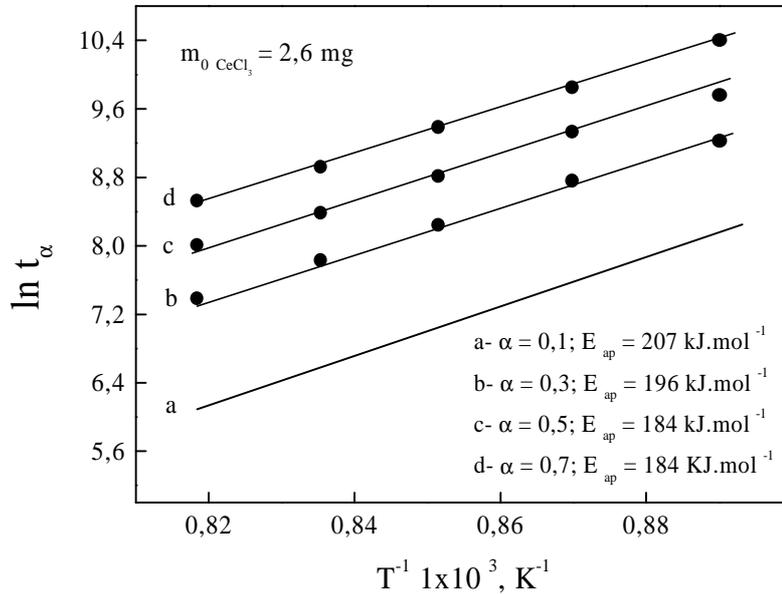


Figura 4.3:  $E_{ap}$  para la evaporación de  $CeCl_3$ .

a las muestras como esferas líquidas durante el proceso de evaporación. Estas esferas son caracterizadas por su radio  $r$ .

Apenas se ha formado la esfera (punto “B” de la fig. 4.1), puede considerarse que se establece un equilibrio líquido-gas en la superficie de la misma. Los valores de este equilibrio a distintas temperaturas, están dados por la ec. (4.5). Una lista de valores correspondientes a las temperaturas analizadas en la figura 4.2, se muestra en el cuadro 4.1 [55]:

Cuadro 4.1: Valores de  $P_{CeCl_3}$  a las temperaturas de interés.

Temp.( <sup>0</sup> C)	$P_{v,CeCl_3}$ (Pa)[55]
950	14,70
925	8,96
900	5,30
875	3,05
850	1,07

El valor de  $P_{CeCl_3}$  disminuye a medida que nos alejamos de la superficie, tendiendo a cero a medida que nos aproximamos al seno del gas, ya que el sistema termogravimétrico (§ 3.1.1) es abierto y trabaja en flujo, por lo tanto los productos

gaseosos formados son removidos constantemente del sistema.

Esta diferencia en  $\mu_{CeCl_3}^g$ , el potencial químico de  $CeCl_3$  en el gas, que se manifiesta como una diferencia en los valores de  $P_{CeCl_3}$  obliga al  $CeCl_3(g)$  a difundir hacia el seno del gas, el cual está conformado por una mezcla  $Cl_2(g)$ - $Ar(g)$ .

Como fue descrito en § 2.3, el gas, al entrar en contacto con la superficie es frenado, formando una capa límite en contacto con la muestra. Esta capa concentra toda la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa (§ 2.3). Un esquema de este proceso puede observarse en la figura 4.4 A medida que la esfera se evapora,

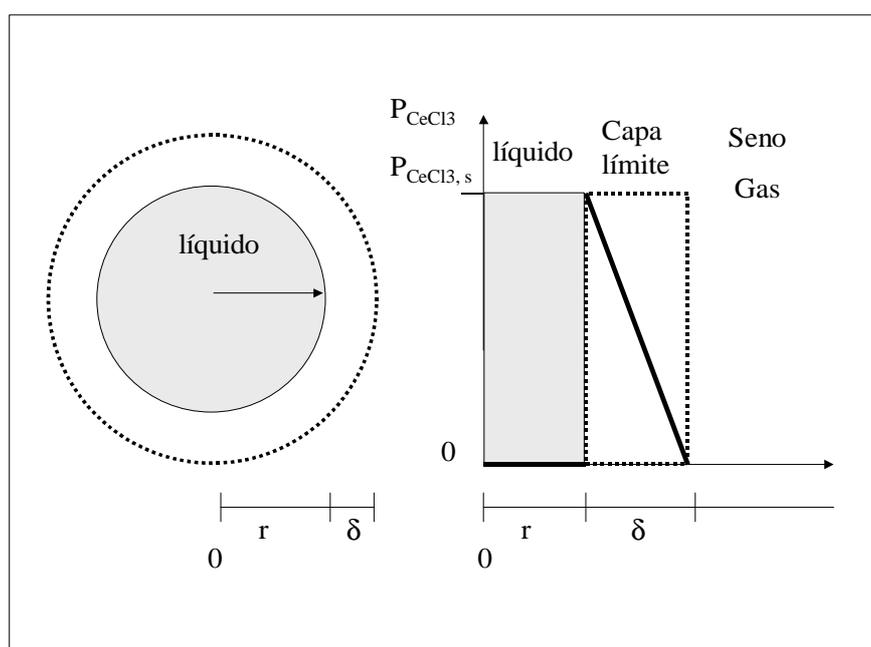


Figura 4.4: Esfera descriptiva correspondiente a la evaporación de  $CeCl_3(l)$

su radio disminuye. Esta evolución temporal puede modelarse en función del grado de reacción (ec. 4.1).

A continuación se describen las hipótesis que acompañan la descripción de la cinética de la evaporación del  $CeCl_3(l)$  obtenido por carbocloración (cap. 6) y estudiada mediante TG.

#### 4.5.1. Hipótesis

1. El  $CeCl_3(l)$  se evapora como un monómero en el rango de temperaturas considerado en este estudio [55] según la siguiente ec. :



2. El contenido de carbono no influye sobre la cinética de la evaporación. Esta hipótesis es razonable, ya que el contenido de carbono no supera el 5 % de la masa inicial de  $CeCl_3(l)$ .
3. La muestra líquida está representada geoméricamente por una gota esférica de masa  $m_{CeCl_3}$ . Se supone que es compacta, sin presencia de burbujas.
4. Debido a la falta de datos bibliográficos, que establezcan correlaciones para la variación de la  $\rho_{CeCl_3}(s)$  y  $\rho_{CeCl_3}(l)$  se supone que el valor de esta última se mantiene constante en el rango de temperaturas de este estudio y es igual a aquella del sólido a temperatura ambiente. ( $3,92 \text{ g.cm}^{-3}$ ) [56].
5. La  $P_{CeCl_3}$  en la superficie de la muestra,  $P_{CeCl_3,s}$ , representada por la gota esférica corresponde a la  $P_{vCeCl_3}$  calculada con la ec. 4.5 (cuyos valores de interés se tabulan en el cuadro 4.1) y la  $P_{CeCl_3}$  en el seno del gas,  $P_{CeCl_3,sg}$ , es igual a cero.
6. El sistema es isotérmico.
7. Los gases de la mezcla  $Cl_2(g)$ - $Ar(g)$  son insolubles en la gota de  $CeCl_3(l)$ .
8. Se supone difusión contraequimolar [57].

#### 4.5.2. Datos calculados

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

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \text{ (cm}^3\text{)} \quad (4.7)$$

2. La masa total de la muestra es:

$$m_{CeCl_3} = \rho_{CeCl_3} \cdot V \text{ (mg } CeCl_3\text{)} \quad (4.8)$$

donde  $\rho_{CeCl_3}$  representa la densidad de  $CeCl_3(l)$  ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  y  $V$  es el volumen ( $\text{cm}^3$ ) de la gota líquida.

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

$$A = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \text{ (cm}^2\text{)} \quad (4.9)$$

donde  $r$  es el radio de la gota líquida.

### 4.5.3. Descripción matemática

La evaporación puede ser representada por:

$$-\frac{dN_{CeCl_3}(l)}{dt} = \frac{dN_{CeCl_3}(g)}{dt} \quad (\text{moles } CeCl_3 \cdot s^{-1}) \quad (4.10)$$

donde  $(l)$  y  $(g)$  indican los estados líquido y gas y las derivadas respectivas indican la variación temporal de  $CeCl_3(l)$  y  $CeCl_3(g)$ .

Reemplazando la ec. (4.7) en la ec. (4.8), derivando miembro a miembro respecto del tiempo, podemos expresar la variación de masa de  $CeCl_3(l)$ , (lado izquierdo de la ec. (4.10)), como:

$$-\frac{1}{4\pi \cdot r^2} \cdot \frac{dN_{CeCl_3}(l)}{dt} = -\frac{\rho_{CeCl_3}(l)}{PF_{CeCl_3}} \cdot \frac{dr}{dt} \quad (\text{moles}_{CeCl_3} \cdot s^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (4.11)$$

Suponiendo que la única resistencia a la transferencia de masa es la difusión en la capa límite gaseosa que rodea a la gota de líquido, podemos expresar, en base a la ec. (2.11), el lado derecho de la ec. (4.10) como:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dN_{CeCl_3}(g)}{dt} = k_g \frac{(P_{CeCl_3s} - P_{CeCl_3sg})}{Rg \cdot T} \quad (\text{moles}_{CeCl_3} \cdot s^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad (4.12)$$

donde:

$$k_g = \frac{D_{CeCl_3-Cl_2-Ar}(2,0 + 0,6Re^{\frac{1}{2}}Sc^{\frac{1}{3}})}{r} \quad (\text{cm} \cdot s^{-1}) \quad (4.13)$$

En esta ecuación,  $D_{CeCl_3-Cl_2-Ar}$  representa el coeficiente de difusión de  $CeCl_3(g)$  en la mezcla ternaria  $CeCl_3(g)$ -  $Cl_2(g)$ -  $Ar(g)$ . El coeficiente de transferencia de masa global (ec. 4.13) adquiere esta dependencia con el radio para partículas pequeñas, del orden de 5 mm [15].

En la ec. (4.12) se acepta que la  $P_{CeCl_3s}$  es igual a la presión de equilibrio calculada mediante la ec. (4.5) y la  $P_{CeCl_3sg}$ , el valor de presión parcial de este cloruro en el seno del gas, es igual a cero, tal como se indica en la fig. 4.4.

El gradiente de potencial químico adquiere la forma de un gradiente de presión, lo que impulsa la formación de  $CeCl_3(g)$  en la ec. (4.12). Este gradiente de presión es distinto a cada temperatura evaluada y su funcionalidad está dada por la ec. (4.5) (representada en el cuadro 4.1.).

Considerando que la interfase es la superficie de una esfera, el área de transferencia es  $A = 4\pi r^2$ , y reemplazando las ec. (4.11) y ec. (4.12) a ambos lados de la ec. (4.10), obtenemos:

$$-r \cdot dr = k'_g \cdot dt \quad (4.14)$$

donde

$$k'_g = \frac{D_{CeCl_3-CeCl_2-Ar}(2,0 + 0,6Re^{\frac{1}{2}}Sc^{\frac{1}{3}}).PF_{CeCl_3}(P_{CeCl_3s} - P_{CeCl_3sg})}{R_g.T.\rho_{CeCl_3(l)}} \quad (4.15)$$

En esta ecuación,  $P_{CeCl_3,sg}$  es cero y la  $P_{CeCl_3,s}$  está dada por la ec. (4.5). (Cuyos valores a las temperaturas de interés pueden observarse en el cuadro 4.1).

Integrando la ec. (4.14):

$$- \int_{r_0}^r r.dr = \int_0^t k_g'.dt \quad (4.16)$$

y resolviendo para los límites de integración fijados:

$$t = -\frac{1}{2.k_g'}(r^2 - r_0^2) \quad (4.17)$$

Si consideramos que  $r = r_0$  cuando  $t = 0$  y que a evaporación completa  $r = 0$  y como asumimos que la muestra es esférica, se puede reemplazar la ec. (4.8) en la ec. (4.2) y reemplazando el resultado en la ec. (4.17). se encuentra la siguiente relación entre  $r$  y  $\alpha_{CeCl_3}$  :

$$\alpha_{CeCl_3} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad (4.18)$$

Reemplazando la ec. (4.18) en la ec. (4.17). obtenemos:

$$t = \frac{r_0^2}{2.k_g'}.(1 - (1 - \alpha_{CeCl_3})^{\frac{2}{3}}) \quad (4.19)$$

Cuando  $r = 0$ ,  $\alpha=1,0$ , entonces la ec. (4.19). se transforma en:

$$\tau = \frac{r_0^2}{2.k_g'} (s) \quad (4.20)$$

En esta ecuación,  $\tau$  representa el tiempo en que se agotó el  $CeCl_3(l)$ . Este valor puede ser experimentalmente obtenido de la fig. 4.2.

Si dividimos m.a.m las ec. (4.19) y ec. (4.20) obtenemos:

$$\frac{t}{\tau} = (1 - (1 - \alpha_{CeCl_3})^{\frac{2}{3}}) \quad (4.21)$$

La utilidad de la ec. (4.21) reside en que relaciona dos variables experimentales observables tal como se puede comprobar en la figura 4.2. Y el único parámetro de ajuste ( $\tau$ ) puede obtenerse del valor de la pendiente de la ec. (4.21).

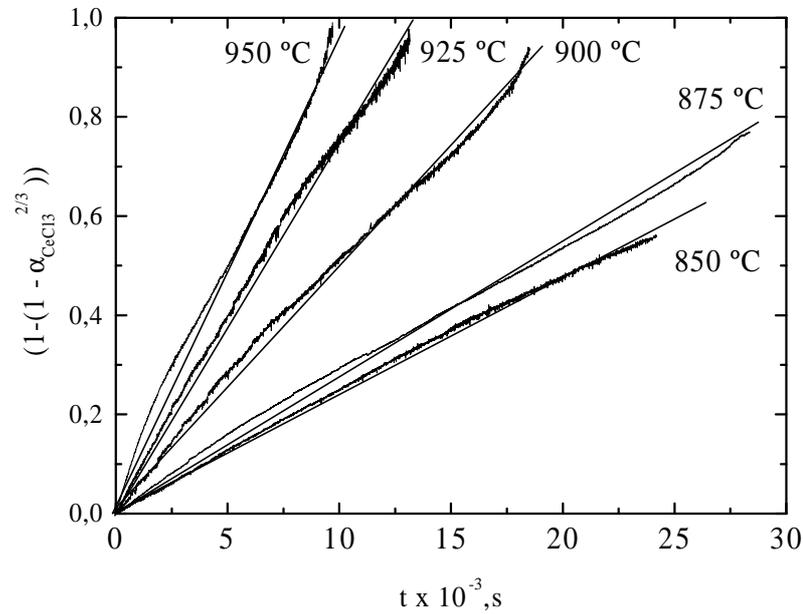


Figura 4.5: Ajuste de los datos experimentales de la evaporación de  $\text{CeCl}_3(l)$  de acuerdo a la ec. (4.21).

Cuadro 4.2: Resultados obtenidos del ajuste de los datos experimentales

Temp.( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau(\text{experimental})(s)$	$\tau(\text{ajuste})(s)$	R	Rango de ajuste de $\alpha$
950	$9,661 \cdot 10^3$	$1,0028 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
925	$1,4753 \cdot 10^4$	$1,5384 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango(0,0-1,0)
900	$1,9564 \cdot 10^4$	$2,0444 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
875	$3,4107 \cdot 10^4$	$3,5047 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-1,0)
850	—	$4,2607 \cdot 10^4$	0,99	Todo el rango (0,0-0,70)

#### 4.5.4. Ajuste de los datos experimentales

En la figura 4.5 se muestran las rectas obtenidas por el ajuste de las curvas experimentales de la figura 4.2 de acuerdo a la ec. (4.21). Un resumen de los resultados se presenta en el cuadro 4.2. En este cuadro, la primera columna indica la temperatura de la curva ajustada, que se corresponde con la curva de la figura 4.2. La segunda columna indica  $\tau$  obtenido de las curvas experimentales de la figura 4.2. La tercera columna nos muestra el  $\tau$  obtenido aplicando la ec. (4.21), que corresponde a la inversa de la pendiente de cada curva en la la figura 4.5.

R es el coeficiente de correlación de mínimos cuadrados que corresponde al ajuste

de cada curva en la figura 4.5. y la última columna nos muestra el rango de ajuste de los datos experimentales que se muestran en la figura 4.2.

#### 4.5.5. Observaciones a los ajustes experimentales

En la figura 4.5. se pueden observar desviaciones menores a la línea recta, esto es debido a que en el ajuste de los datos se utiliza una gota líquida para representar la transferencia de masa a través de la película gaseosa.

Esta no es exactamente la situación experimental, ya que la muestra no es una gota líquida que se halla flotando libremente en el gas, sino que se encuentra depositada en un crisol como el descrito en la figura 3.3. (§ 3.1.2.)

Esta situación, modifica la transferencia de masa en el gas y se han sugerido correcciones [21] a los valores de transferencia de masa indicados por la ec. (4.12) o su equivalente ec. (2.11).

A partir del parámetro  $\tau$ , definido por la ec. (4.20), podemos obtener a  $k'_g$ . Estos valores se muestran en el cuadro 4.3. En estos cálculos,  $r_0 = 0,055$  cm.

Cuadro 4.3: Valores de  $k'_g$  obtenidos a partir de los ajustes experimentales.

Temp. ( $^{\circ}C$ )	$k'_g$ ( $cm^2s^{-1}$ ) (ec. 4.20)
950	$1,508 \cdot 10^{-7}$
925	$1,025 \cdot 10^{-7}$
900	$7,39 \cdot 10^{-8}$
875	$4,31 \cdot 10^{-8}$
850	$3,55 \cdot 10^{-8}$

#### 4.5.6. Simulación a otras temperaturas

Si a partir de los valores de  $k'_g$  obtenidos experimentalmente, establecemos una regresión que nos indique cuál es el valor de este parámetro a otras temperaturas, podremos simular la evaporación de  $CeCl_3$  a temperaturas distintas a las experimentales.

En la figura 4.6 se muestra la regresión polinómica de los datos experimentales de  $k'_g$  en función de la temperatura. En el cuadro 4.3. se muestra un resumen de los valores hallados para  $\tau$  y  $k'_g$  para tres temperaturas intermedias.

En la figura 4.7 a) se muestra la simulación de la evaporación a cada una de estas temperaturas. En la ordenada, se muestra  $t$  y en la abcisa se muestra  $\alpha_{CeCl_3}$  de acuerdo a la ec.(4.21).

De la simulación de la fig 4.7 a) podemos observar, que las temperaturas intermedias simuladas caen dentro de los valores experimentales.

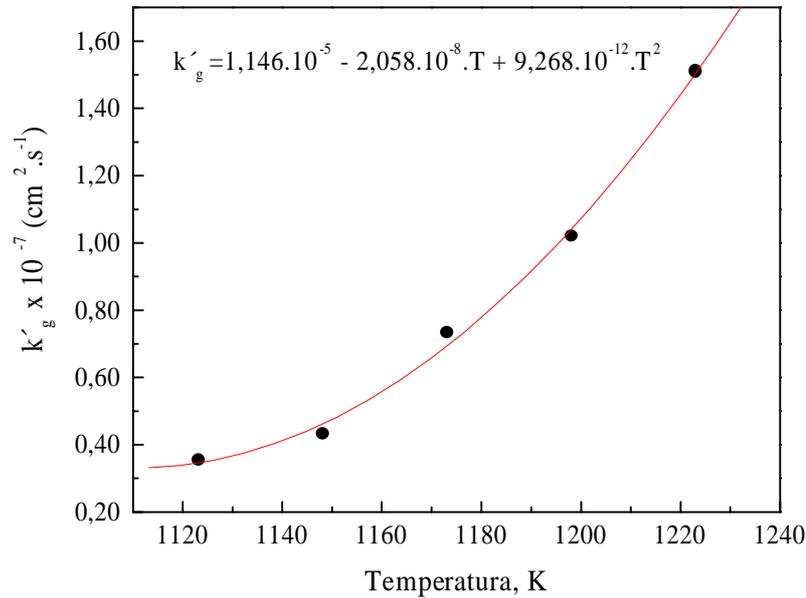


Figura 4.6: Ajuste polinómico de  $k'_g$  en función de T(K).

Cuadro 4.4: Parámetros utilizados para la simulación.

Temp.( $^{\circ}C$ )	$\tau$	$k'_g \text{ (cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$
940	$1,158 \cdot 10^4$	$1,305 \cdot 10^{-7}$
890	$2,57 \cdot 10^4$	$5,87 \cdot 10^{-8}$
850	$4,3452 \cdot 10^4$	$3,481 \cdot 10^{-8}$

La forma de la curva simuladas, es también similar a aquellas experimentales mostradas en la fig. 4.2. En la figura 4.7 b) se muestran las curvas experimentales y las curvas simuladas para las mismas condiciones.

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

Debido a que las hipótesis son desarrolladas a partir de la evaporación de una gota líquida esférica, su validez no puede extenderse a temperaturas superiores a  $816,9^{\circ}C$  [55], el punto de fusión del  $CeCl_3$ .

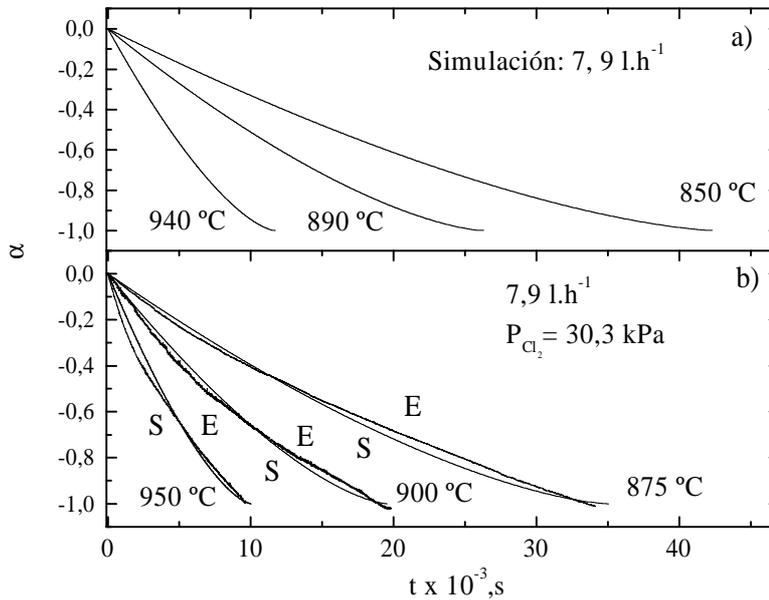


Figura 4.7: a) Simulación para 2,6 mg de  $\text{CeCl}_3$  a distintas temperaturas. b) Comparación entre algunas curvas experimentales y las simuladas a la misma temperatura. “E” representa a las curvas experimentales y “S” a las simuladas.

## 4.6. Resumen y conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha estudiado la evaporación de  $\text{CeCl}_3$  en función de la temperatura. Como resultado, se ha obtenido la  $E_{ap}$  del proceso:  $184 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

La descripción de la evaporación se realiza a partir de los datos experimentales, los cuales son ajustados y simulados a partir de la descripción de la cinética de la evaporación.

Como resultado de la descripción de la evaporación se han podido obtener estimaciones del parámetro  $k'_g$ , el cual incluye al coeficiente de transferencia de masa  $k_g$  para las condiciones experimentales dadas y se ha simulado la evaporación de  $\text{CeCl}_3(\text{l})$  a temperaturas distintas e intermedias a las experimentales.

El estudio de este proceso cumplirá un doble objetivo: facilitar la comprensión de la cloración de  $\text{CeO}_2$  (a describirse en el próximo capítulo) y extender el análisis de la separación global de los óxidos hasta el diseño del reactor.

# Capítulo 5

## Cloración de $\text{CeO}_2$

En este capítulo, se analizan las interacciones producidas en el sistema  $\text{CeO}_2(s)$ - $\text{Cl}_2(g)$  con el fin de determinar los diferentes regímenes y parámetros cinéticos de esta reacción. Debido a que la misma está influenciada por la evaporación del  $\text{CeCl}_3$ , uno de los productos de reacción, utilizaremos en este estudio los resultados alcanzados en el capítulo anterior.

Para analizar la cinética de la cloración de este óxido, se hicieron mediciones termogravimétricas variando la masa inicial del sólido, el flujo total de gas y la temperatura. Con los resultados hallados, se propone un modelo que describe la reacción.

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

### 5.1. Antecedentes sobre la cloración de $\text{CeO}_2$

La cloración de  $\text{CeO}_2$  puede llevarse a cabo con diversos agentes clorantes [8, 58-59]. Sin embargo, muchos de estos estudios se realizaron únicamente para obtener e identificar los productos de cloración [8, 58]. En la búsqueda bibliográfica, no se han encontrado estudios que evalúen la cinética de la reacción considerando los efectos de la temperatura entre 800 °C y 950 °C, flujo total de gas o variación de la masa inicial de óxido. El estudio de los efectos de estos parámetros sobre la velocidad de reacción constituye el aporte original del presente capítulo.

### 5.2. Productos de reacción, estequiometría y termodinámica

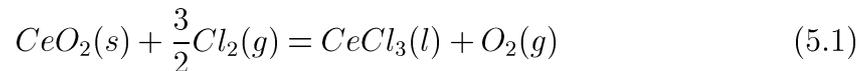
La reacción de  $\text{CeO}_2(s)$  con  $\text{Cl}_2(g)$  puede arrojar distintos compuestos clorados como resultado. Aunque el  $\text{CeCl}_2$  podría ser un posible producto, no se han encon-

trado evidencias concluyentes sobre su existencia, a pesar que se ha discutido la posibilidad teórica [60] y experimental [61] de su formación. Por otra parte, no se conocen tetracloruros simples de ningún lantánido [62].

Por lo tanto,  $CeCl_3(s, l, g)$  [38, 56] y  $CeOCl(s)$  constituyen los posibles productos de la cloración de  $CeO_2$ . Aunque poco se conoce sobre la estabilidad térmica del oxiclورو.

Como la estequiometría de la cloración de  $CeO_2$  utilizando  $Cl_2(g)$  no es conocida, se realizaron experimentos preliminares en el sistema gravimétrico (§ 3.1.3) para determinar la identidad del producto de reacción y por ende la estequiometría. La cloración de  $CeO_2$  fue llevada a cabo y el producto fue condensado y analizado por DRX, obteniéndose como resultado la identificación de las líneas más intensas correspondientes a  $2\theta$  igual a  $13,675^\circ$ ;  $23,843^\circ$ ;  $31,658^\circ$ ;  $34,66^\circ$ ;  $42,507^\circ$ ;  $66,33^\circ$  y  $66,71^\circ$ . Estas líneas fueron comparadas con las del patrón [63] de referencia e identificadas como pertenecientes a  $CeCl_3(P6_3/m)$ . En este producto no se detectaron líneas de difracción correspondientes a  $CeOCl$  [64].

Entonces, podemos aseverar que la estequiometría de la reacción de cloración de  $CeO_2$  está representada por:



Como esta reacción es estudiada entre  $800^\circ C$  y  $950^\circ C$ , el  $CeCl_3$  también puede ser obtenido en estado sólido en la ec. (5.1), ya que su temperatura de fusión es  $816,9^\circ C$  [55].

El cambio de energía libre de la reacción definida por la ec. (5.1) es positivo, es decir que no es espontánea. Su cambio de energía libre en condiciones estándar ( $\Delta G^0$ ) está representado por [10]:

$$\Delta G^0 = -2,905,10^{-5}.T^2 + 0,406.T + 37,18 \text{ (kJ. mol } Cl_2^{-1}) \quad (5.2)$$

### 5.3. Termogravimetría de la cloración de $CeO_2$

La evolución de la reacción puede ser seguida a través del cambio de masa de  $CeO_2$  utilizando el sistema termogravimétrico (§ 3.1.1). Este cambio de masa puede ser expresado en función de  $\alpha$ , el grado de reacción, como fue explicado en § 2.1.1.

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

$$\alpha_{CeO_2} = -\frac{\Delta M}{m_{0CeO_2}} \quad (5.3)$$

En esta ecuación,  $\alpha_{CeO_2}$ ,  $\Delta M$  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  $\Delta M = \Delta m_{CeO_2}$  podemos transformar la ec. (5.3) en:

$$\alpha_{CeO_2} = -\frac{\Delta m_{CeO_2}}{m_{0CeO_2}} \quad (5.4)$$

Entonces, la velocidad de reacción puede expresarse como:

$$R_{clo,CeO_2} = \frac{d\alpha_{CeO_2}}{dt} = -\frac{1}{m_{0CeO_2}} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (s^{-1}) \quad (5.5)$$

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

$$R_{clo,Cl_2} = \frac{dn_{Cl_2}}{dt} = \frac{3m_{0CeO_2}}{2.PF(CeO_2)} \cdot R_{clo,CeO_2} \quad (mol \ Cl_2 \cdot s^{-1}) \quad (5.6)$$

donde  $n_{Cl_2}$  son los moles de  $Cl_2$  y  $PF(CeO_2)$  es el peso fórmula de este óxido.

La velocidad de reacción expresada en mg de  $CeCl_3$  es:

$$r_{clo,CeCl_3} = \frac{R_{clo,CeO_2} m_{0CeO_2} PF(CeCl_3)}{PF(CeO_2)} \quad (mg \ CeCl_3 \cdot s^{-1}) \quad (5.7)$$

donde  $PF(CeCl_3)$  es el peso fórmula de  $CeCl_3$ .

## 5.4. Reactividad con la temperatura

Aunque la reacción de cloración (ec. 5.1) no es espontánea, debido a que su  $\Delta G^0 > 0$ , puede llevarse a cabo si sus productos son removidos del sistema, lo cual equivale a alcanzar sucesivos estados de equilibrio hacia la derecha en la ec. (5.1). Experimentalmente, esto puede realizarse en el sistema termogravimétrico, ya que es un sistema abierto y en flujo.

En la fig. 5.1, se observa una curva termogravimétrica no isotérmica de esta reacción, la cual fue corregida para descartar cambios aparentes de masa (§ 3.1.2). No se observan cambios hasta que se alcanzan los 800 °C, a partir de esta temperatura, se observa un lento y progresivo aumento en la pérdida de masa, la cual se incrementa a temperaturas mayores, comportamiento que se hace evidente por el incremento en la pendiente de la curva.

Esta pérdida de masa se produce debido a la evaporación de  $CeCl_3(1)$ , el producto de la reacción, de acuerdo a la ec. (4.6).

En la misma figura se muestra la curva teórica de la  $P_{v,CeCl_3}$  vs  $T$  de acuerdo a la ec. (4.5). Se observa que los valores de  $P_{v,CeCl_3}$  se incrementan notablemente a partir de 800 °C variando desde  $4,61 \cdot 10^{-4}$  kPa a 800 °C hasta  $1,46 \cdot 10^{-2}$  kPa a 950 °C [10].

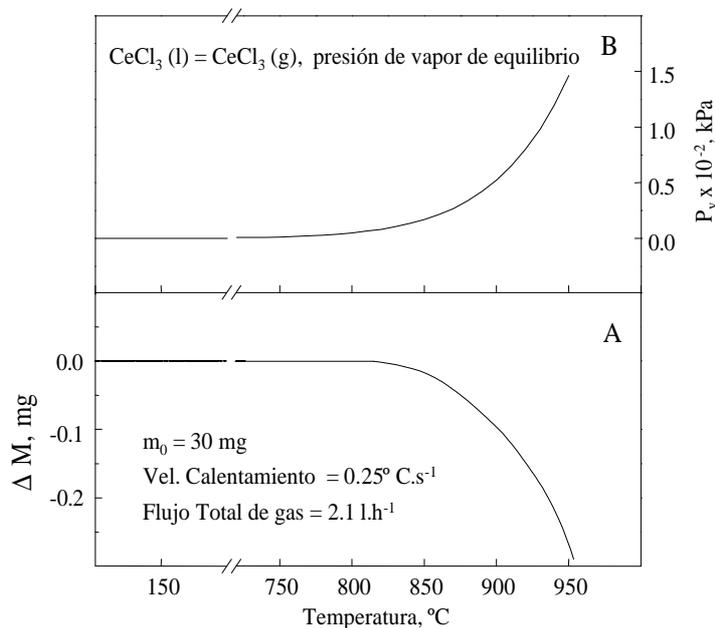


Figura 5.1: (A) Reactividad con la temperatura en la cloración directa de  $\text{CeO}_2$ . (B) Curva de presión de vapor para  $\text{CeCl}_3$  entre  $800^\circ \text{C}$  y  $950^\circ \text{C}$ .

## 5.5. Efecto de la transferencia de masa

Como fue analizado en § 2.3, para poder determinar los parámetros cinético-químicos de la reacción heterogénea deben primero descartarse los efectos producidos por la transferencia de masa sobre la misma (§ 2.3.1, 2.3.2 y 2.3.3).

### 5.5.1. Transferencia de masa en la fase gaseosa

La transferencia de masa externa puede influir sobre la velocidad de reacción por agotamiento gaseoso o por transferencia convectiva de masa [19]. Para analizar el agotamiento gaseoso, se utilizaron muestras de 2 mg, valores a los cuales se minimizan los gradientes de temperatura y de concentración de especies gaseosas en la muestra.

El efecto del cambio del flujo total de gas sobre la reacción a  $950^\circ \text{C}$  se muestra en la figura 5.2. Se aprecia que la velocidad de reacción aumenta cuando el valor de flujo total cambia de  $2,11 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  (curva a) a  $4,55 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  (curva b). Pero no se observa ningún aumento apreciable en la velocidad de reacción, cuando este parámetro es incrementado hasta  $7,91 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  (curva c). Se puede concluir entonces, que la reacción no es afectada por agotamiento gaseoso para flujos mayores a  $4,55 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  [19].

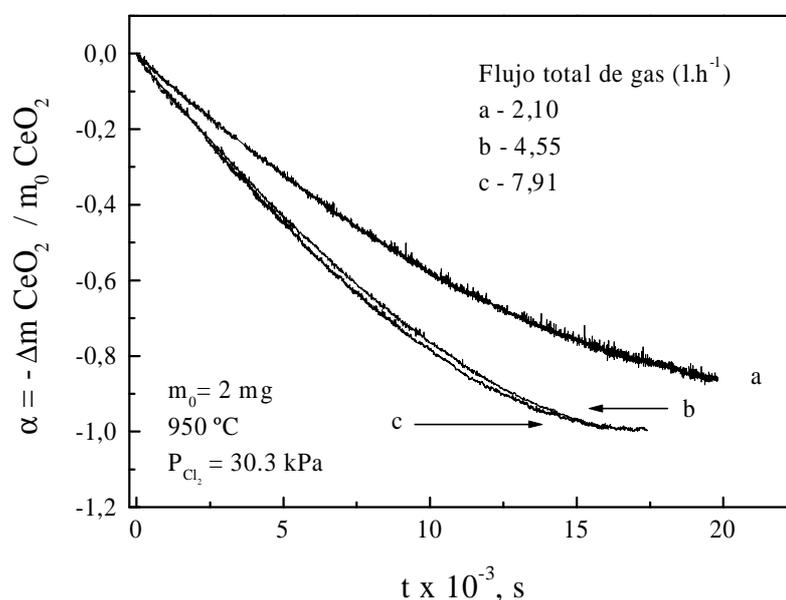


Figura 5.2: Efecto del flujo total de gas en la cloración directa de  $CeO_2$

Pese a que el agotamiento gaseoso es descartado, la transferencia de masa en la fase gaseosa aún puede controlar la velocidad de reacción por transferencia de masa convectiva en la capa límite. Este efecto puede ser estudiado a través de la ecuación de Ranz-Marshall [19, 20, 24] como fue explicado en § 2.3.1.

En el cuadro 5.1 se muestran los valores experimentales de velocidad de reacción para algunas temperaturas para  $\alpha_{CeO_2} = 0,2$ , flujos totales de gas igual a  $7,91 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ , masas iniciales de  $CeO_2$  de  $2 \text{ mg}$  y  $P_{Cl_2}$  igual a  $30,3 \text{ kPa}$ . En el mismo cuadro se muestran los valores calculados de  $N_{Cl_2}$  de acuerdo a la ec. (2.11) junto a algunos de los parámetros utilizados para estimar estos valores. Aquí  $L$  equivale a  $0,30 \text{ cm}$ . Los valores de  $N_{Cl_2}$  fueron corregidos de acuerdo a lo sugerido en la bibliografía [21].

De la comparación entre los valores experimentales ( $r_{clo,Cl_2}$ ) y teóricos ( $N_{Cl_2}$ ) del cuadro 5.1 puede notarse que los primeros son al menos tres órdenes de magnitud menores. Esto nos indica que los efectos de transferencia de masa externa no influyen sobre la velocidad de cloración [19, 33, 34].

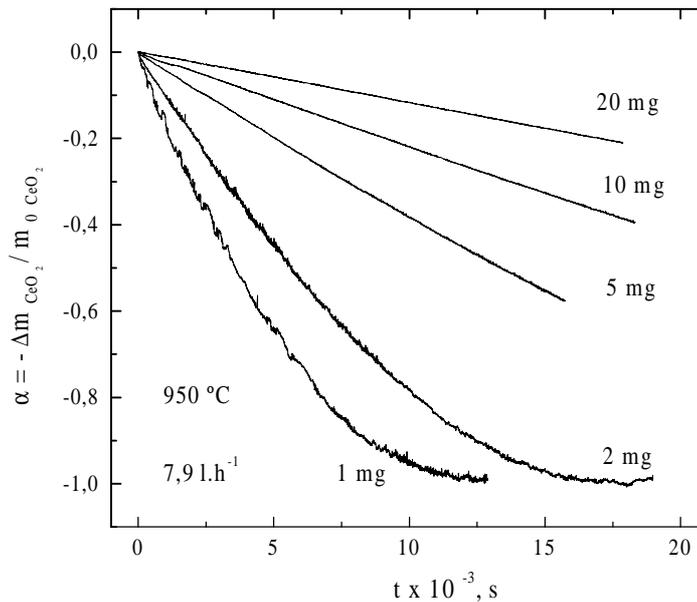
Habiendo descartado los efectos de transferencia de masa externa sobre la velocidad de reacción, podemos evaluar ahora los efectos de transferencia de masa en los poros del sólido.

Cuadro 5.1: Comparación entre los valores de  $N_{\text{Cl}_2}$  y  $r_{\text{clo,Cl}_2}$ 

$T^0 (C)$	$D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\nu (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$N_{\text{Cl}_2} (\text{mol Cl}_2 \cdot \text{s}^{-1})$	$r_{\text{clo,Cl}_2} (\text{mol Cl}_2 \cdot \text{s}^{-1})$
800	1,09	0,96	$2,62 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-10}$
825	1,13	1,00	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$1,97 \cdot 10^{-10}$
850	1,18	1,04	$2,76 \cdot 10^{-7}$	$2,96 \cdot 10^{-10}$
875	1,22	1,08	$2,77 \cdot 10^{-7}$	$6,00 \cdot 10^{-10}$
900	1,27	1,12	$2,87 \cdot 10^{-7}$	$9,56 \cdot 10^{-10}$
925	1,31	1,16	$2,87 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-09}$
950	1,36	1,21	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-09}$

### 5.5.2. Transferencia de masa en los poros

Este estudio es realizado manteniendo la geometría del crisol y cambiando la profundidad del lecho de reacción [21], de acuerdo a lo discutido en la § 2.3.2.

Figura 5.3: Efecto de la variación de la masa inicial en la cloración directa de  $\text{CeO}_2$ 

Los resultados de este procedimiento experimental se observan en la figura 5.3, donde se muestran las curvas termogravimétricas para diversas masas iniciales de  $\text{CeO}_2$ , a  $950^\circ\text{C}$  bajo una  $P_{\text{Cl}_2}$  igual a 30,3 kPa y un flujo total de gas de  $7,9 \text{ l.h}^{-1}$ . La velocidad de reacción es mayor a medida que la masa de la muestra disminuye.

Esto es, el tiempo para llegar a un mismo grado de reacción es mayor para masas mayores.

Sin embargo, aunque masas de muestra pequeñas disminuyen los efectos difusionales en los poros, la masa mínima utilizada debe ser aquella que no cambie la geometría del sistema [21]. Por otro lado, el menor valor de masa seleccionado para este estudio debe asegurar que la medición pueda ser repetida.

Para masas entre 1 y 2 mg, la dispersión alcanzada entre curvas es menor al 5 %. Entonces, para este sistema, 2 mg de  $CeO_2$  aseguran valores de masa lo suficientemente pequeñas para disminuir gradientes de concentración y temperatura y con ello, sus efectos en la reacción.

## 5.6. Efecto de la temperatura

Este efecto fue investigado entre 800 °C y 950 °C de acuerdo al procedimiento indicado en § 3.1.4. Las curvas TG obtenidas pueden observarse en la figura 5.4.

Se deduce de la figura que la velocidad de reacción se incrementa con el aumento de la temperatura. Por ejemplo, el tiempo necesario para alcanzar  $\alpha_{CeO_2} = 0,4$  es  $2,3718 \cdot 10^5$  s,  $9,836 \cdot 10^4$  s y  $4,945 \cdot 10^4$  s a 825 °C, 875 °C y 925 °C, respectivamente. Esta dependencia con la temperatura nos indica que este proceso global es activado. El cálculo de la  $E_{ap}$  de la reacción se puede realizar de acuerdo a lo indicado en la

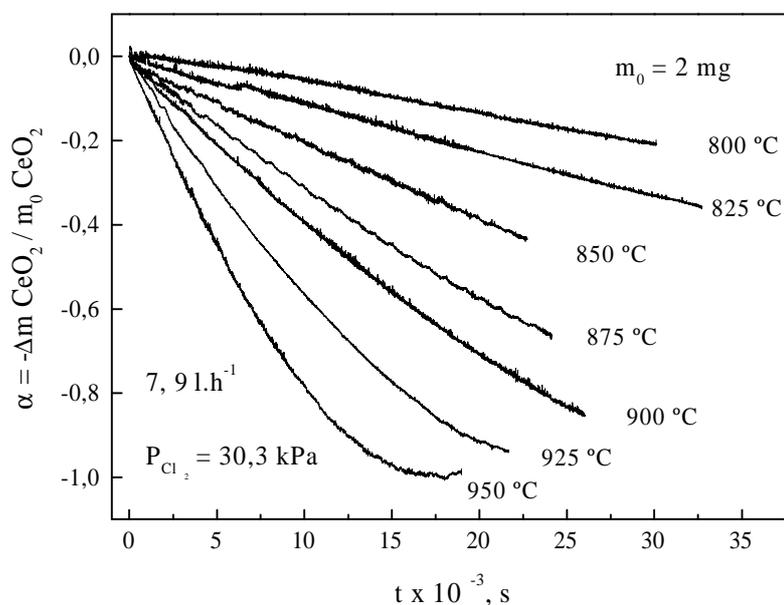


Figura 5.4: Efecto de la temperatura para masas iniciales de  $CeO_2$  de 2 mg.

sección 2.3.4. La figura 5.5 muestra los valores de energía de activación para muestras de 2 mg bajo una presión parcial de 30,3 kPa, y para valores de  $\alpha_{\text{CeO}_2}$  igual a 0,1, 0,3 y 0,5. Las curvas son paralelas a todos los grados de reacción considerados, lo que nos indica que el mecanismo de reacción es el mismo para todo el rango de temperaturas estudiado. Aunque en la figura sólo se muestran tres curvas, los valores de  $E_a$  fueron calculados para diversos valores de  $\alpha_{\text{CeO}_2}$  entre 0,1 y 0,9. El valor promedio de  $E_{ap}$  hallado es  $190 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

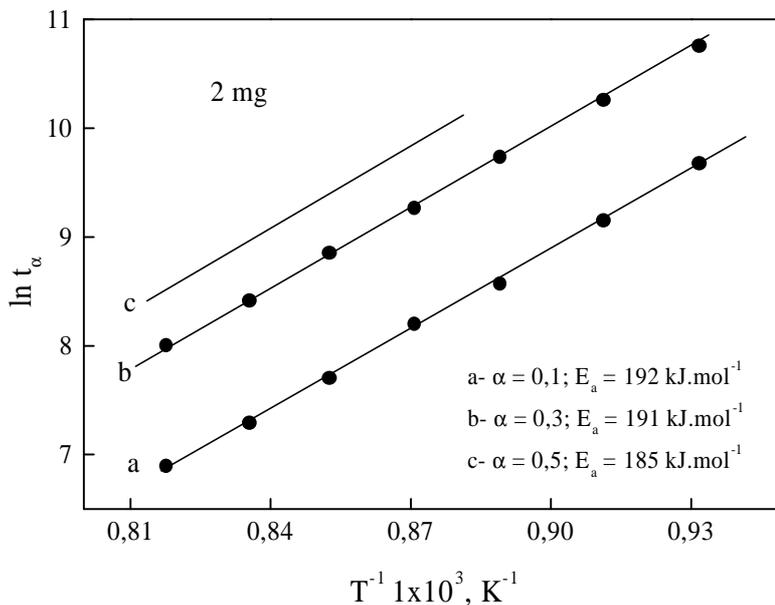


Figura 5.5: Energía de activación hallada para la cloración de  $\text{CeO}_2$

Este valor tan alto de  $E_a$  sugiere que la reacción puede encontrarse bajo control químico o mixto (§ 2.3.4). En general, a masas menores, disminuye el efecto de la difusión en los poros y el control tiende a ser químico (§2.3.4). Entonces, para determinar si una disminución en la masa de la muestra produce un cambio en el régimen controlante, se estudió el efecto de la temperatura entre  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  para muestras de 1 mg en las mismas condiciones experimentales que las de las muestras de 2 mg.

En la fig. 5.6, se muestran las curvas termogravimétricas correspondientes a 1 mg y el cálculo del valor de  $E_a$  se observa en la fig 5.7. Aunque sólo se muestran 4 curvas, el cálculo fue realizado para diversos valores de  $\alpha_{\text{CeO}_2}$  entre 0,1 y 0,9. El valor hallado fue de  $188 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Este valor es, dentro del error, igual a aquél calculado para masas de 2 mg. Se puede concluir entonces, que no se produce un cambio en el régimen cinético aún cuando la masa inicial es reducida a la mitad.

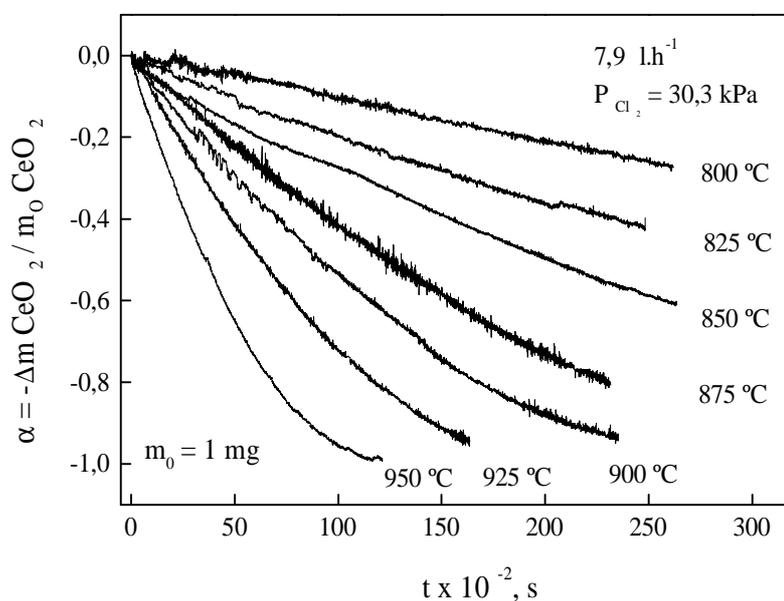


Figura 5.6: Efecto de la temperatura para masas iniciales de 1 mg de  $\text{CeO}_2$

Sin embargo, se debe llevar a cabo un análisis complementario antes de llegar a una conclusión sobre el régimen que controla esta reacción.

Una curva típica a  $875^\circ\text{C}$  se muestra en la figura 5.8. La reacción evoluciona perdiendo masa hasta que todo el  $\text{CeO}_2$  es removido del crisol. Pero la curva presenta alternativamente, zonas planas y escarpadas, con pendientes distintas. Un detalle de este comportamiento, puede verse en el inserto superior de la figura, donde las letras “P” y “E” corresponden a zonas planas y escarpadas, respectivamente. Este comportamiento no es típico de reacciones de gasificación [33-34, 65], tampoco puede ser atribuido a efectos propios del equipo termogravimétrico. Este comportamiento es propio del sistema. Debido a que la evaporación produce una pérdida de masa global y la cloración de  $\text{CeO}_2$  arroja como resultado un condensado, las zonas escarpadas en la curva son atribuidas a la evaporación del cloruro formado, mientras que las zonas planas son atribuidas a etapas donde compiten los procesos de evaporación y formación del cloruro. Esta competencia es posible porque la  $P_{v,\text{CeCl}_3}$  es del orden de  $1,46 \cdot 10^{-2}$  kPa a  $950^\circ\text{C}$  [10] como puede observarse en la figura 5.1. Estos bajos valores de  $P_{v,\text{CeCl}_3}$  dificultarían la rápida evaporación del cloruro desde el crisol [66].

Entonces, dos procesos distintos influyen sobre la cinética de la cloración de  $\text{CeO}_2$ :

1. la cloración directa de  $\text{CeO}_2$  (ec. 5.1) la cual conduce a la formación de  $\text{CeCl}_3(\text{l})$

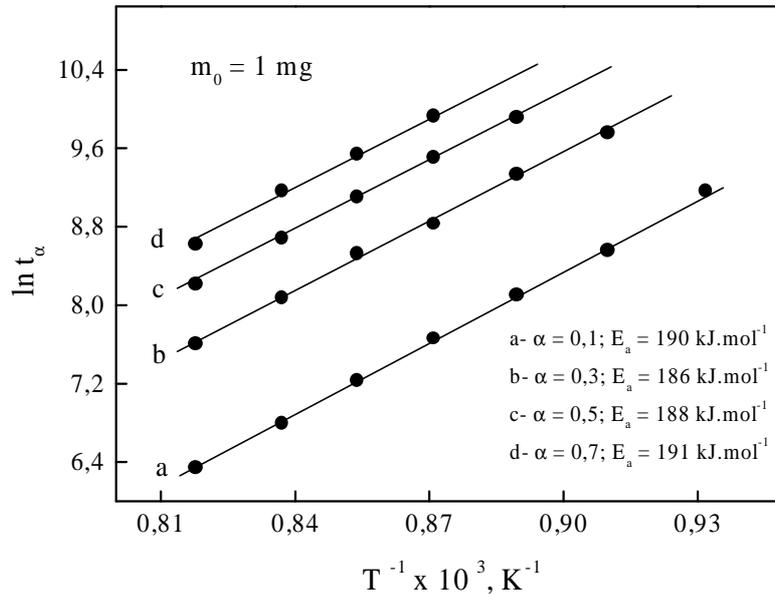


Figura 5.7: Energía de activación para masas iniciales de  $\text{CeO}_2$  de 1 mg.

- la evaporación de  $\text{CeCl}_3(l)$  (ec. 4.6). Este último proceso es necesario para liberar la superficie del óxido y permitir el progreso de la cloración.

## 5.7. Una comparación entre los procesos de cloración de $\text{CeO}_2$ y evaporación de $\text{CeCl}_3$ .

Una forma de discriminar el efecto de cada uno de estos procesos sobre la velocidad de cloración de  $\text{CeO}_2$  es a través de la comparación de sus valores de energías de activación en el rango de temperaturas de interés. El proceso de evaporación fue evaluado en el capítulo anterior, y se obtuvo un valor de  $E_{ap}$  igual a  $184 \pm 5$  kJ.mol<sup>-1</sup> mientras que la  $E_{ap}$  de la cloración (que incluye la formación y evaporación de  $\text{CeCl}_3$ ) es igual a  $190 \pm 8$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Estos valores son muy similares, lo que nos indica que ambos tienen similar dependencia con la variación de la temperatura y no se puede concluir que ninguno de los dos predomine sobre la cinética de la cloración.

Como se explicó anteriormente, la cloración de  $\text{CeO}_2$  conduce a la formación y posterior evaporación de  $\text{CeCl}_3(l)$ , mientras que la evaporación de  $\text{CeCl}_3(l)$  (cap. 4) sólo evalúa la remoción de este producto. Para determinar si el segundo proceso influye sobre el primero, las velocidades de reacción son comparadas en el cuadro 5.2. Los valores en ese cuadro son calculados para  $\alpha = 0,5$  para muestras de masas iniciales de 2 mg de  $\text{CeO}_2$  y de 2,6 mg para  $\text{CeCl}_3$  bajo las mismas condiciones experimentales:  $P_{\text{Cl}_2}$  igual a 30,3 kPa y flujo total de gases igual a 7,91 l.h<sup>-1</sup>. Como

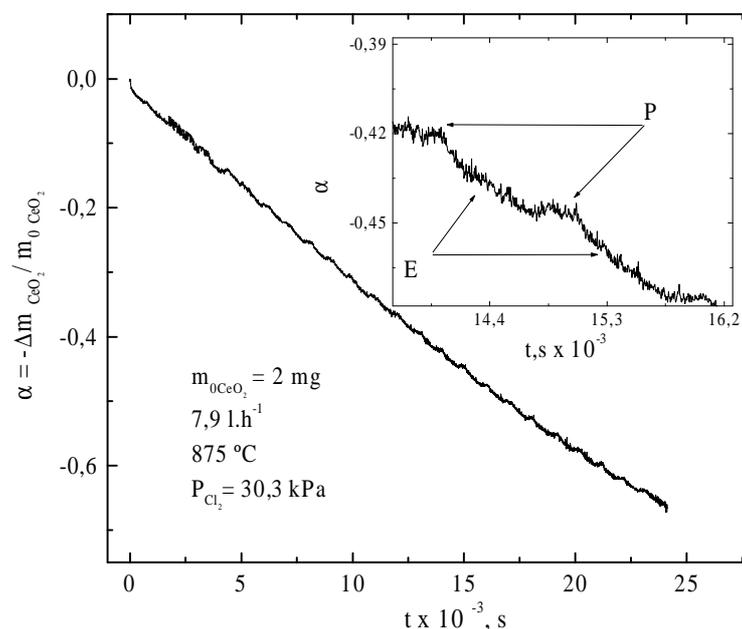


Figura 5.8: Curva termogravimétrica a  $875^{\circ}C$ . El inserto superior muestra un detalle de la curva.

se observa en el cuadro, los valores de velocidades son del mismo orden, no puede entonces, desprenderse ninguna conclusión categórica sobre el predominio de alguno de los dos procesos.

Cuadro 5.2: Comparación de las velocidades de cloración (ec. 5.7) y evaporación (ec. 4.6).

$T^0 (C)$	$r_{clo,CeCl_3} (mg CeCl_3.s^{-1})$	$r_{evap,CeCl_3} (mg CeCl_3.s^{-1})$
875	$6,06.10^{-5}$	$8,76.10^{-5}$
900	$8,70.10^{-5}$	$1,53.10^{-4}$
925	$1,43.10^{-4}$	$2,33.10^{-4}$
950	$2,50.10^{-4}$	$2,53.10^{-4}$

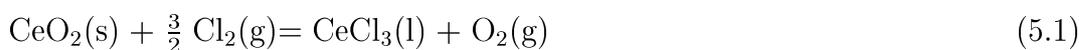
Una discusión adicional puede ser llevada a cabo para clarificar este punto. Como se explicó previamente, la cloración de  $CeO_2$  progresa debido a la continua remoción de los productos de reacción, la cual aumenta a medida que la temperatura se incrementa. Pero existen dos productos de reacción :  $CeCl_3(s,l)$  y  $O_2(g)$ . La reacción progresa a medida que ambos son evacuados.

Vimos en el capítulo anterior, que el  $CeCl_3$  tiene valores muy bajos de  $P_{v,CeCl_3}$  [66].

Por este motivo, su salida del sistema no se producirá hasta que esta variable alcance valores apreciables, lo cual es posible a temperaturas mayores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  como se observa en la figura 5.1 y se deduce de la ec. (4.5) .

La remoción de  $O_2(g)$  es un problema diferente. El agente clorante es  $Cl_2(g)$  con un dado porcentaje de  $O_2(g)$  como impureza. Si consideramos los datos de las características técnicas para el  $Cl_2$  (§ 3.1.1), y suponemos que la impureza es debida a  $O_2$ , para un flujo total de  $7,9\text{ l.h}^{-1}$  con una  $P_{Cl_2}$  igual a  $0,35\text{ atm}$ , el contenido de  $O_2(g)$  en la mezcla clorante  $Ar(g)-Cl_2(g)$  es igual a:  $O_2 = 1(n) \cdot 7,9(\text{l.h}^{-1}) \cdot 0,35(\text{atm}) / 22,4(\text{l}) \cdot 1(\text{atm})$  que alcanza el valor de  $2,46 \cdot 10^{-4} \text{ n.s}^{-1}$  en CNTP. Si utilizamos la ley de los gases ideales y planteamos una ecuación de equilibrio con los reactivos y productos de la ec. (5.1), podemos calcular los moles de  $O_2$  puestos en juego a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  [10]. El valor obtenido es del orden de  $2,14 \cdot 10^{-5} \text{ moles } O_2 \cdot \text{s}^{-1}$ , aproximadamente un orden menor que el anterior. Se puede notar que el primer valor calculado es suficientemente alto como para desplazar la reacción definida por la ec. (5.1) hacia la izquierda.

Estos valores están relacionados con la evolución de la reacción que se muestra en la fig. 5.1. En TG, un aumento de  $\Delta M$  indica la formación de un condensado, mientras que una disminución de esta variable nos sugiere que se está formando un producto gaseoso. En la figura 5.1 puede notarse que la cloración se produce con disminución de  $\Delta M$ . Si la ecuación 5.1 fuera la única que se verifica en este sistema, es decir que se forma un líquido ( $CeCl_3$ ) observaríamos una curva similar a la de la figura 4.1, marcada por un incremento de masa en los primeros momentos de reacción. Hecho que nos sugeriría que la evaporación sería más rápida (ec. 4.6) y por ser en serie con la reacción (ec. 5.1) no controlaría el proceso global de cloración. En lugar de observarse una ganancia de masa, se observa una pérdida global a lo largo de la reacción (ec. 5.1 combinada con la ec. 4.6), que se correspondería con la formación global de un proceso gaseoso. Esto nos dice que la cloración de  $CeO_2$  involucra dos procesos:



## 5.8. Desarrollo de un modelo para describir la cloración de $CeO_2$

En las secciones anteriores obtuvimos como resultado que la cloración directa del  $CeO_2$  involucra dos procesos. En esta sección desarrollaremos un modelo físico-matemático para describirla.

### 5.8.1. Descripción del proceso

Supondremos a este efecto, que la muestra de  $\text{CeO}_2(s)$  contenida en el crisol es una esfera porosa, de porosidad  $\varepsilon$ . Esta esfera y sus dimensiones características se muestran en la figura 5.9. La esfera está sumergida en la mezcla reactiva  $\text{Ar}(g)\text{-Cl}_2(g)$ . Debido al rozamiento, sobre esta esfera se produce una capa de gas, la capa límite (§ 2.3.1). En esta capa, que se supone estacionaria, todos los procesos de transferencia se llevan a cabo por difusión molecular y se asume que ofrece toda la resistencia a la transferencia de masa entre el seno del gas y la superficie (§ 2.3.1). Como se observa en la figura 5.9, la capa está caracterizada por un espesor  $\delta$ .

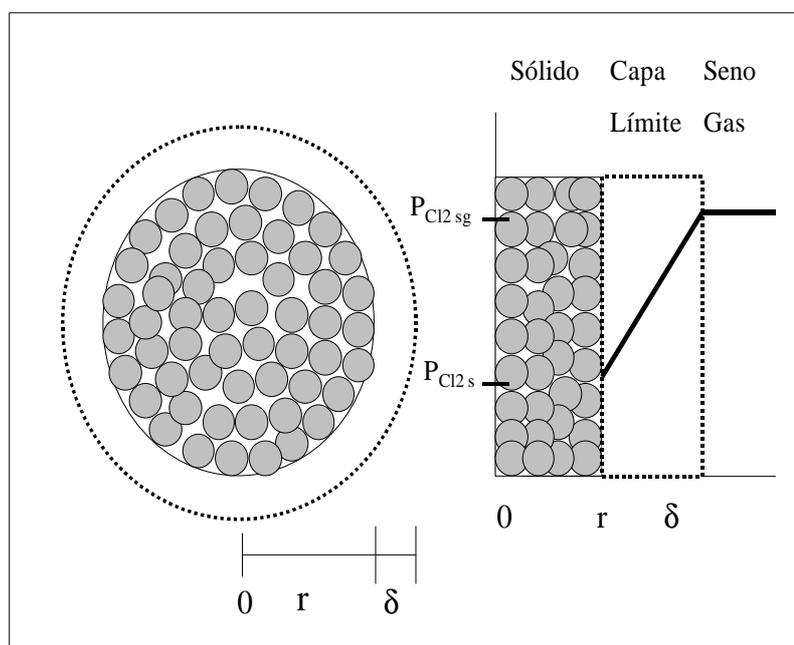


Figura 5.9: Esfera porosa de  $\text{CeO}_2(s)$ . En el lado derecho se muestra el gradiente de  $P_{\text{Cl}_2}(g)$  a través de la capa límite.

Como el  $\text{Cl}_2(g)$  reacciona con el  $\text{CeO}_2(s)$ , este gas es consumido en la superficie del sólido, proceso por el cual disminuye la presión parcial de cloro en la superficie ( $P_{\text{Cl}_2,s}$ ) respecto de la del seno del gas ( $P_{\text{Cl}_2,sg}$ ), por lo que se genera una diferencia en  $\mu_{\text{Cl}_2}^g$ , el potencial químico del  $\text{Cl}_2(g)$ , la cual ocasiona el flujo de este gas hacia la superficie de la esfera sólida.

El  $\text{Cl}_2(g)$  reacciona sobre la superficie y en las capas cercanas al exterior de la esfera, de acuerdo a la ec. (5.1), formando una capa de  $\text{CeCl}_3(s, l)$ . Este condensado será líquido o sólido dependiendo del rango de temperaturas involucrado.

Esta capa se deposita sobre la superficie de  $\text{CeO}_2(s)$  y ocupa los poros en contacto con la superficie exterior. Esta nueva situación, define una esfera formada por

el  $\text{CeO}_2(s)$  inicial, cuyos poros superficiales están ocupados por un condensado ( $\text{CeCl}_3$ ) y cuya superficie es cubierta por el condensado depositado, lo que impide que continúe la reacción hasta que este producto no sea removido. Sin embargo, el  $\text{CeCl}_3(s, l)$  formado no permanece depositado en la superficie, sino que una vez generado sobre la misma, establece un equilibrio con su vapor, dependiente de la temperatura, de acuerdo a la ec. (4.5).

Como en el seno del gas, el valor de  $P_{\text{CeCl}_3}$  es menor que en la superficie de la esfera, se genera una diferencia en el potencial químico del  $\text{CeCl}_3(g)$  ( $\mu_{\text{CeCl}_3}^g$ ) en la fase gaseosa que impulsa la difusión de  $\text{CeCl}_3(g)$  hacia el seno del gas. Esta difusión se produce a través de la capa límite y en sentido opuesto a la difusión de  $\text{Cl}_2(g)$ . Este proceso es continuo, debido a que a medida que la cloración progresa, también progresa la formación y evaporación de  $\text{CeCl}_3(s, l)$  el producto de reacción. El  $\text{CeCl}_3(g)$  no permanece en las inmediaciones de la muestra, sino que es removido del sistema. Esta situación se presenta en la figura 5.10.

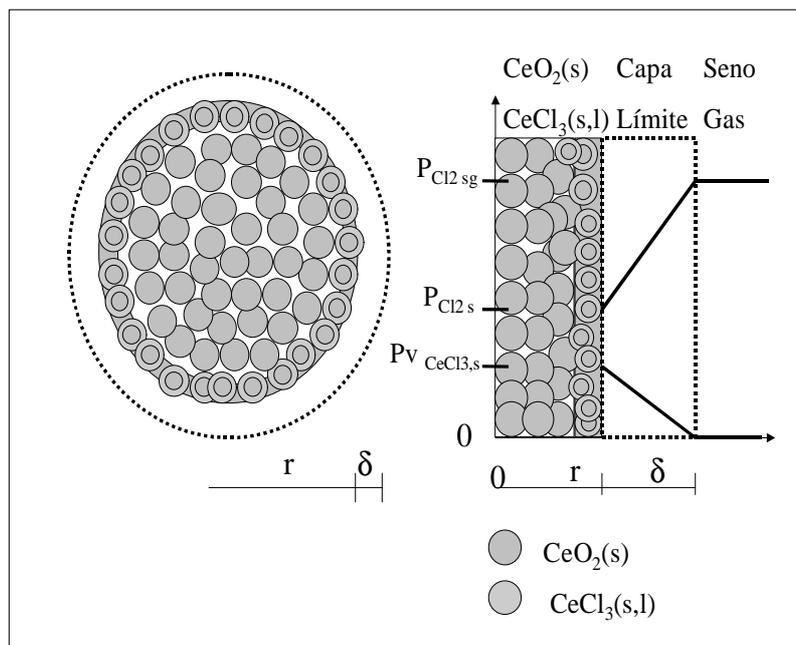


Figura 5.10: Esfera porosa, de superficie compacta, representativa de la cloración de  $\text{CeO}_2(s)$ . En el lado derecho se muestran los gradientes de  $P_{\text{Cl}_2(g)}$  y  $P_{\text{CeCl}_3(g)}$  a través de la capa límite.

Como consecuencia de la formación de  $\text{CeCl}_3(l)$ , la esfera porosa inicial de  $\text{CeO}_2(s)$  se ha transformado ahora en una esfera porosa en el interior con su capa exterior compacta. Esta nueva superficie compacta está ocupada por  $\text{CeCl}_3(l)$ , el cual rellena los poros de la esfera y se deposita sobre el  $\text{CeO}_2(s)$ . Este condensado

impide el contacto y reacción del  $\text{Cl}_2(g)$  con el  $\text{CeO}_2(s)$  que yace bajo la superficie, reacción que puede continuar a medida que el  $\text{CeCl}_3(l)$  es transformado en  $\text{CeCl}_3(g)$ , el cual difunde hacia el seno del gas y es arrastrado afuera del sistema. Debido a la presencia de  $\text{CeCl}_3(l)$ , que ocupa los poros y sella la superficie, estamos en presencia de una esfera compacta de radio  $r$  cuya superficie es ocupada por  $\text{CeCl}_3(s, l)$ .

De esta manera, lo que macroscópicamente se observa es un proceso de reducción gradual del volumen de la esfera, la cual disminuye su radio en función del tiempo. Esta evolución gradual de la esfera se muestra en la figura 5.11.

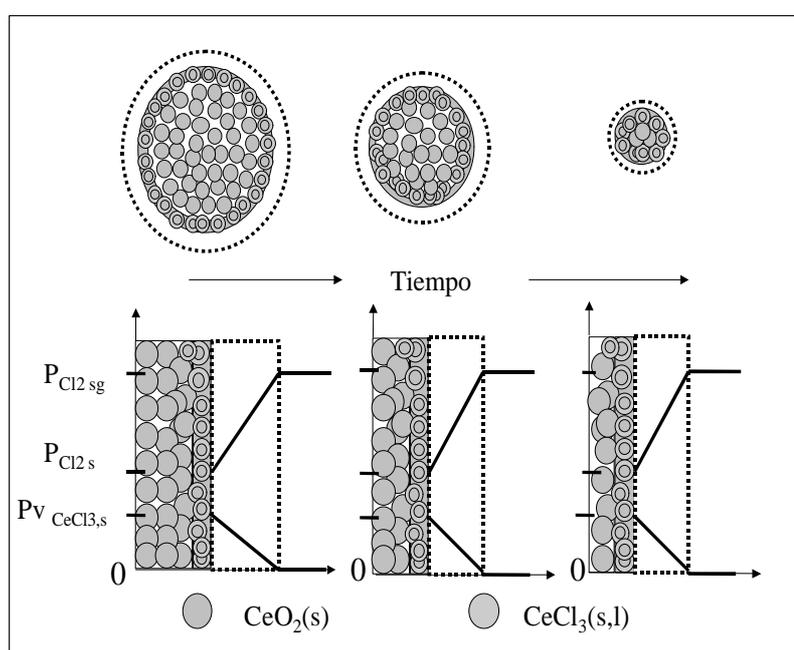


Figura 5.11: Evolución temporal de la reacción de cloración de  $\text{CeO}_2(s)$ .

Este proceso de cloración de  $\text{CeO}_2(s)$  para formar  $\text{CeCl}_3(l)$  y la evaporación posterior de este último compuesto será descrito por el modelo en las próximas secciones.

### 5.8.2. Hipótesis del Modelo

1. El proceso global de la reacción de cloración de  $\text{CeO}_2(s)$  está representada por las ecuaciones (5.1.) y (4.6).
2. Se supone que la muestra de  $\text{CeO}_2(s)$  es una esfera porosa de porosidad  $\varepsilon$ .
3. Se supone que cuando el  $\text{CeO}_2(s)$  reacciona con el  $\text{Cl}_2(g)$  forma un condensado:  $\text{CeCl}_3$ . Este condensado será sólido entre  $800\text{ }^\circ\text{C}$  y  $816,9\text{ }^\circ\text{C}$  [55] y líquido a

temperaturas superiores a ésta. Este condensado se distribuye en la superficie de  $CeO_2$  y ocluye los poros superficiales de la esfera  $CeO_2(s)$ , transformándola en una esfera compacta.

4. Los componentes de la mezcla gaseosa  $Ar(g)-Cl_2(g)$  no difunden a través de la capa de  $CeCl_3(s, l)$ , por lo cual la muestra es porosa en el interior, pero compacta en la superficie.
5. El sistema es isotérmico.
6. La  $P_{CeCl_3}$  en la superficie de la esfera es la correspondiente a la  $P_{CeCl_3}$  calculada de acuerdo a la ec. 4.5 (§ 4.5.) y la  $P_{CeCl_3}$  en el seno del gas es igual a cero.
7. Se supone difusión contraequimolar [57].
8. Se supone que la ley de Stokes es válida [15].
9. Se supone que la reacción química es de primer orden.

### 5.8.3. Datos calculados

1. La masa de la muestra inicial de  $CeO_2$  está dada por:

$$m_{CeO_2} = \rho_{CeO_2} \cdot \varepsilon_{CeO_2} V (mg_{CeO_2}) \quad (5.8)$$

donde  $\rho_{CeO_2}$  representa la densidad de  $CeO_2$  [56],  $\varepsilon_{CeO_2ap}$  representa la porosidad aparente de la muestra. El producto entre ambas magnitudes arroja un valor de  $\rho_{CeO_2ap}$  igual a  $2,196 \text{ g.cm}^{-3}$ .

2. El volumen de la muestra está dado por:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (r)^3 (cm^3) \quad (5.9)$$

donde  $r$  es el radio de la muestra.

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

$$A = 4\pi r^2 (cm^2) \quad (5.10)$$

donde  $r$  es el radio de la esfera.

### 5.8.4. Descripción Matemática del modelo

Durante la cloración de  $CeO_2(s)$ , el consumo de  $Cl_2(g)$  puede representarse a través de:

$$-\frac{1}{4.\pi.r^2} \frac{dN_{Cl_2}}{dt} = k_{gg} \cdot \frac{(P_{Cl_2,sg} - P_{Cl_2,s})}{R_g.T} \quad (\text{moles } Cl_2.s^{-1}.cm^{-2}) \quad (5.11)$$

donde:

$$k_{gg} = \frac{D_{Cl_2-Ar-CeCl_3} \cdot (2,0 + 0,6R_e^{\frac{1}{2}} S_c^{\frac{1}{3}})}{r} \quad (5.12)$$

donde  $k_{gg}$  es el coeficiente global de transferencia de masa en la fase gaseosa,  $D_{Cl_2-Ar-CeCl_3}$  es el coeficiente de difusión ternario de  $Cl_2(g)$  en la mezcla ternaria  $Cl_2(g) - Ar(g) - CeCl_3(g)$ ;  $r$ ,  $R_g$ ,  $R_e$ ,  $S_c$  y  $T$  representan el radio de la esfera, la constante de los gases, el número de Reynolds, el número de Schmidt y la temperatura absoluta, respectivamente.

El flujo de  $Cl_2(g)$  por unidad de área por unidad de tiempo que llega a la superficie de la esfera de  $CeO_2(s)$ , es consumido por la reacción que se produce en la superficie.

$$-\frac{1}{4.\pi.r^2} \frac{dN_{Cl_2}}{dt} = k_s \cdot \frac{P_{Cl_2,s}}{R_g.T} \quad (\text{moles } Cl_2.s^{-1}.cm^{-2}) \quad (5.13)$$

en esta ecuación,  $k_s$  ( $cm.s^{-1}$ ) representa la constante de reacción superficial.

Las ecuaciones 5.11 y 5.13 poseen una variable,  $(P_{Cl_2,s})$ , que no es conocida experimentalmente. Sin embargo podemos expresarla en función de  $(P_{Cl_2,sg})$  que es un valor que se fija en cada experimento. Esto puede realizarse igualando ambas ecuaciones, ya que en el estado estacionario, el flujo de gas que atraviesa la capa límite y el gas que reacciona en la superficie son iguales. Esta aseveración es posible porque ambos procesos se efectúan en serie y las velocidades involucradas tienen concentraciones cuyas expresiones son lineales. De otra manera, no hubiera podido efectuarse esta simplificación.

Igualando las ecuaciones 5.11 y 5.13, obtenemos:

$$-\frac{1}{4.\pi.r^2} \frac{dN_{Cl_2}}{dt} = \frac{k_s.k_{gg}}{k_s + k_g} \cdot \frac{P_{Cl_2,sg}}{R_g.T} \quad (\text{moles } Cl_2.s^{-1}.cm^{-2}) \quad (5.14)$$

si expresamos esta ecuación en función del consumo de moles de  $CeO_2(s)$  de acuerdo a la estequiometría de la ec. (5.1), obtenemos:

$$-\frac{1}{4.\pi.r^2} \frac{dN_{CeO_2}}{dt} = \frac{3}{2} \cdot \frac{k_s.k_{gg}}{k_s + k_g} \cdot \frac{P_{Cl_2,sg}}{R_g.T} \quad (\text{moles } CeO_2.s^{-1}.cm^{-2}) \quad (5.15)$$

La ec. (5.16) representa el consumo de moles de  $CeO_2(s)$  debidos a la reacción química, la cual forma el  $CeCl_3(l)$  de acuerdo a la estequiometría de la ec. (5.1).

Sin embargo, aunque la esfera es porosa, la reacción de cloración produce sobre la superficie de la misma un condensado, el  $CeCl_3$ , que es sólido entre  $800\text{ }^\circ\text{C}$  y  $816,9\text{ }^\circ\text{C}$  [55] y líquido a temperaturas mayores. Este condensado se forma en la superficie y sella los poros superficiales de la esfera, depositándose sobre la superficie libre del óxido y llenando las cavidades porosas de la esfera, lo cual impide que continúe el ataque de  $Cl_2(g)$  sobre la superficie del  $CeO_2(s)$  y por ende que la reacción dada por la ecuación 5.1 progrese.

Sin embargo el  $CeCl_3$  formado, establece un equilibrio con su vapor en la superficie de la esfera. El valor de presión de equilibrio,  $P_{CeCl_3,s} = P_{v,CeCl_3}$  es mayor que aquél en el seno del gas, donde se supone que la  $P_{CeCl_3,sg}$  es cero. Por lo tanto se produce una diferencia en el potencial químico del  $CeCl_3(g)$  lo cual se traduce en la difusión de este compuesto a través de la capa límite gaseosa que rodea a la esfera sólida. Este proceso, que fue estudiado en el capítulo anterior, puede representarse como:

$$-\frac{1}{4.\pi.r^2} \frac{dN_{CeCl_3}}{dt} = -k_g \left(0 - \frac{P_{CeCl_3,s}}{R_g.T}\right) \text{ (moles } CeCl_3.s^{-1}.cm^{-2}) \quad (5.16)$$

En el lado derecho de la ec. (5.16), se supone que la  $P_{CeCl_3,sg}$  es igual a cero.

La masa inicial de  $CeO_2(s)$  está representada por nuestra esfera porosa. Su masa, volumen y área de transferencia estarán dadas por la ecs. (5.9 - 5.11). Utilizando estas tres ecuaciones obtenemos:

$$-\frac{1}{4.\pi.r^2} \frac{dN_{CeO_2}}{dt} = -\frac{\rho_{CeO_2}.\varepsilon}{PF(CeO_2)} \frac{dr}{dt} \text{ (moles } CeO_2.s^{-1}.cm^{-2}) \quad (5.17)$$

Los masa inicial de  $CeO_2$  se transforma por reacción química en  $CeCl_3$ . Sin embargo, una fracción ( $F$ ) de este último se evapora de acuerdo a la ec. (5.16). Si se combinan las ecs. (5.15, 5.16 y 5.17) se obtiene:

$$-\frac{\rho_{CeO_2}.\varepsilon}{PF(CeO_2)} \frac{dr}{dt} = -k_g \cdot \frac{P_{CeCl_3,s}}{R_g.T} + F \frac{2}{3} \cdot \frac{k_s.k_{gg}}{k_s + k_{gg}} \cdot \frac{P_{Cl_2,sg}}{R_g.T} \quad (5.18)$$

En la ec. (5.18), el término del lado izquierdo representa los moles de  $CeO_2$ , mientras que el segundo término del lado derecho representa la fracción ( $F$ ) de  $CeCl_3(l)$  formado respecto de los moles de  $CeO_2$  iniciales. El primer término representa los moles de  $CeCl_3$  que se evaporan. En este término, la  $P_{CeCl_3,s}$  se expresa de acuerdo a la ec. (4.5).

Si reordenamos la ec.(5.18) obtenemos:

$$-\frac{dr}{dt} = C_1 \quad (5.19)$$

donde:

$$C_1 = \left[ -\frac{PF(CeO_2)}{\rho_{CeO_2}\varepsilon} \right] \cdot \left[ k_g \left( \frac{P_{s,CeCl_3}}{R_g \cdot T} \right) \right] + F \left[ \frac{2}{3} \cdot \frac{k_{gg} \cdot k_s}{k_s + k_{gg}} \frac{P_{Cl_2sg}}{R_g \cdot T} \right] \quad (5.20)$$

En esta ecuación,  $k_s$  contiene los parámetros cinéticos de la reacción superficial. Si suponemos un comportamiento tipo Arrhenius para esta constante, la misma adquiere la siguiente expresión:

$$k_s = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R_g \cdot T}} \quad (5.21)$$

donde  $k_0$  y  $E_a$  representan el coeficiente preexponencial y la energía de activación intrínsecos de la reacción superficial.

Los valores de  $P_{CeCl_3,s}$  y  $P_{Cl_2,sg}$  son constantes en cada medición considerada. El primero porque el sistema es isotérmico y el segundo porque las mediciones se realizan bajo una  $P_{Cl_2}$  fija. Entonces, podemos integrar la ec. (5.19) en función del tiempo. Los límites de integración serán los siguientes: a tiempo  $t=0$ , la muestra tiene un  $r=r_0$  y cuando la reacción se completa  $r=0$ .

$$-\int_{r_0}^r dr = \int_0^t C_1 \cdot dt(s) \quad (5.22)$$

La solución de la ec. (5.22) es:

$$r_0 - r = C_1 \cdot t \quad (5.23)$$

Como suponemos en las hipótesis que la muestra es esférica, podemos expresar la variación del radio  $r$  en función del grado de reacción (ec.5.4). Bajo este procedimiento, la ec.(5.23) se transforma en:

$$(1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}) = \frac{C_1}{r_0} \cdot t \quad (5.24)$$

El tiempo máximo de reacción,  $\tau$ , que es el valor de tiempo para el cual  $\alpha_{CeO_2}$  alcanza 1,0 , se puede expresar como:

$$\tau = \frac{r_0}{C_1} \quad (5.25)$$

Si dividimos m.a.m las ec.(5.24) y (5.25) obtenemos:

$$\frac{t}{\tau} = (1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}) \quad (5.26)$$

Esta última ecuación representa el modelo de reacción. La ventaja que posee es que tiene un único parámetro a determinar. Este parámetro,  $\tau$ , puede obtenerse a partir de variables experimentales  $t$  y  $\alpha_{CeO_2}$  como puede verse en las figuras 5.2-5.4, 5.6.

### 5.8.5. Ajuste de los datos experimentales

En las figuras 5.12, 5.13 y 5.14 se muestran las rectas obtenidas por el ajuste de los datos experimentales de las figuras 5.3, 5.4 y 5.6, de acuerdo al modelo propuesto ec. (5.26).

Un resumen de los resultados se muestra en los cuadros 5.3., 5.4 y 5.5, respectivamente. En cada cuadro, la primera y segunda columnas indican la temperatura y masa de las experiencias ajustadas, que se corresponde con aquellas de las figuras 5.3, 5.4 y 5.6. La tercera y cuarta columnas nos muestran el valor de  $\tau$  experimental y obtenido del modelo, respectivamente.

Este último valor es calculado a partir de la inversa de la pendiente de las rectas obtenidas en las figuras 5.12, 5.13 y 5.14.  $R$  es el coeficiente de correlación de mínimos cuadrados obtenido en cada curva y la última columna nos informa el rango de ajuste del modelo respecto de los datos experimentales.

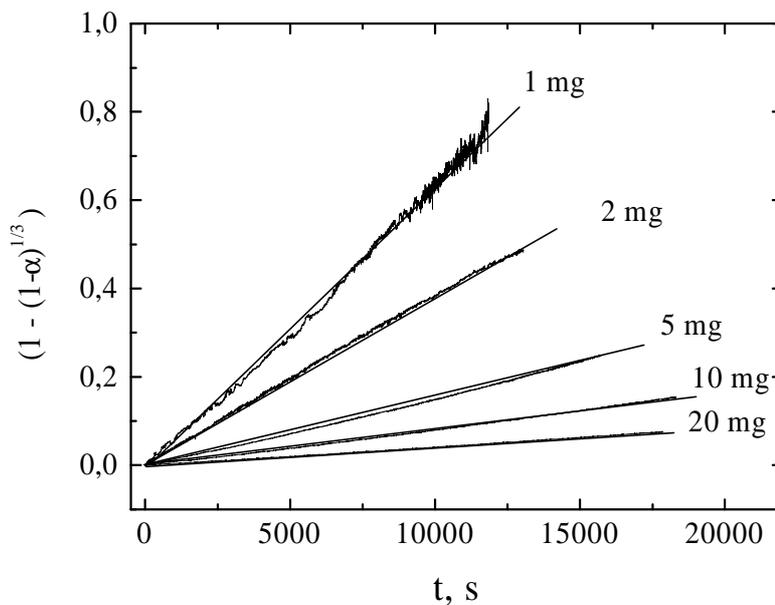


Figura 5.12: Ajuste del modelo de cloración de  $\text{CeO}_2$  (ec. 5.26) para las curvas experimentales de la figura 5.3

### 5.8.6. Simulación a partir del modelo

Como se deduce de la ec. (5.26), el modelo posee un sólo parámetro,  $\tau$ , que es el tiempo para el cual el grado de reacción alcanza su valor máximo, o lo que es lo mismo, el tiempo para el cual la cloración de  $\text{CeO}_2$  se lleva totalmente a cabo.

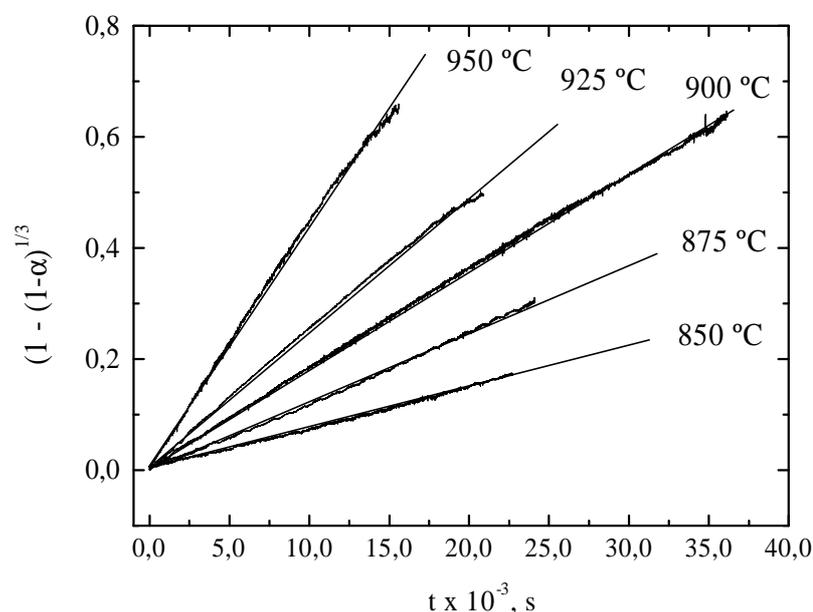


Figura 5.13: Ajuste del modelo de cloración de  $CeO_2$  (ec. 5.26) para las curvas experimentales de la figura 5.4.

Cuadro 5.3: Resultados del ajuste de los datos experimentales de la figura 5.3. cuyo ajuste de acuerdo al modelo (ec. 5.26) se muestra en la figura 5.12.

T ( $^{\circ}C$ )	masa (mg)	$\tau(exp.)$ (s)	$\tau(modelo)$ (s)	R	Rango Ajuste
950	20	—	$2,3520 \cdot 10^5$	0,99	Todo (0,0-0,20)
950	10	—	$1,1880 \cdot 10^5$	0,99	Todo (0,0-0,40)
950	5	—	$6,3620 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-0,57)
950	2	$1,8680 \cdot 10^4$	$1,9000 \cdot 10^4$	0,99	(0,0-0,90)
950	1	$1,3330 \cdot 10^4$	$1,4000 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-1,0)

Conociendo este parámetro, es posible simular la reacción para las mismas condiciones, de manera tal de estimar el tiempo que le toma a una reacción alcanzar el máximo grado de reacción o simular la reacción para temperaturas, masas o presiones distintas a las de las curvas experimentales.

En la figura 5.15 se muestran dos correlaciones obtenidas para valores de  $\tau$  calculados a través del modelo para muestras de 2 mg y 1 mg. Las expresiones resultantes de la correlación para 1 mg y 2 mg se muestra en las ec. (5.27) y (5.28), respectivamente.

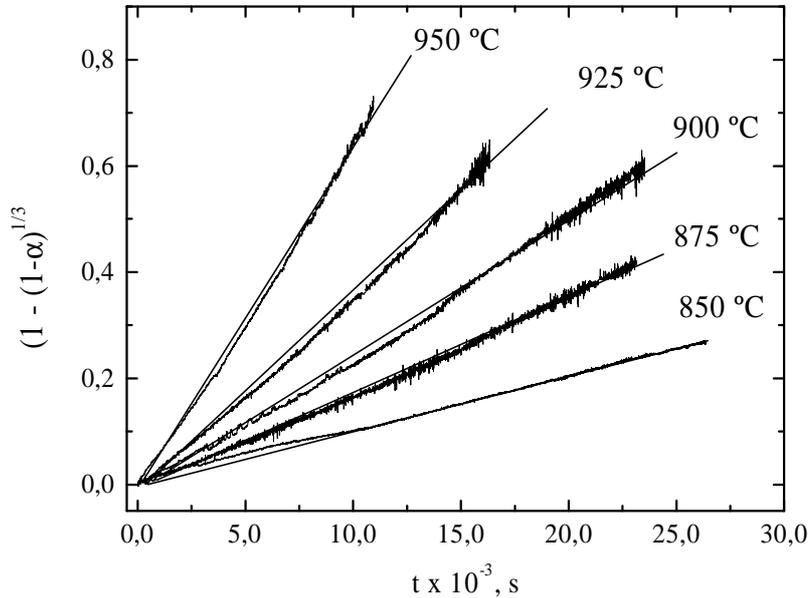


Figura 5.14: Ajuste del modelo de cloración de  $\text{CeO}_2$  (ec. 5.26) para las curvas experimentales de la figura 5.6.

Cuadro 5.4: Resultados del ajuste de los datos experimentales de la figura 5.4. cuyo ajuste de acuerdo al modelo (ec. 5.26) se muestra en la figura 5.13.

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	masa (mg)	$\tau(\text{exp.})$ (s)	$\tau(\text{modelo})$ (s)	R	Rango Ajuste
950	2	$1,8680 \cdot 10^4$	$1,9000 \cdot 10^4$	0,99	(0,0-0,90)
925	2	—	$3,5340 \cdot 10^4$	0,99	(0,0-0,90)
900	2	$3,6320 \cdot 10^4$	$3,8000 \cdot 10^4$	0,99	(0,0-0,90)
875	2	—	$7,7540 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-0,66)
850	2	—	$9,9000 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-0,43)

$$\tau = 7,85 \cdot 10^7 - 2,55 \cdot 10^5 \cdot T + 2,77 \cdot 10^2 \cdot T^2 - 0,10 \cdot T^3 \quad (5.27)$$

$$\tau = 1,31 \cdot 10^8 - 4,29 \cdot 10^5 \cdot T + 4,68 \cdot 10^2 \cdot T^2 - 0,17 \cdot T^3 \quad (5.28)$$

En la figura 5.16 se muestran algunas curvas simuladas a tiempo completo para temperaturas distintas a las experimentales y para masas de 2 mg. En el cuadro 5.9 se muestran los  $\tau$  obtenidos de las correlaciones mostradas en la figura 5.16 (ec. 5.30).

Cuadro 5.5: Resultados del ajuste de los datos experimentales de la figura 5.5. cuyo ajuste de acuerdo al modelo (ec. 5.26) se muestra en la figura 5.14.

T ( $^{\circ}C$ )	masa (mg)	$\tau(exp.) (s)$	$\tau(modelo)(s)$	R	Rango Ajuste
950	1	$1,3330 \cdot 10^4$	$1,4000 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-1,0)
925	1	————	$2,6670 \cdot 10^4$	0,99	(0,0-0,95)
900	1	————	$3,8610 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-0,94)
875	1	————	$5,5250 \cdot 10^4$	0,99	Todo (0,0-0,80)
850	1	————	$1,0130 \cdot 10^5$	0,99	Todo (0,0-0,61)

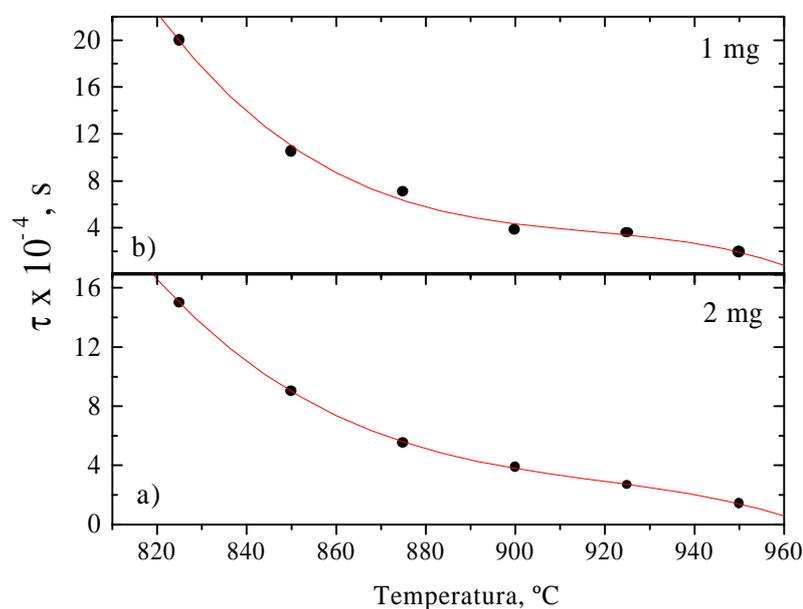


Figura 5.15: Correlación de  $\tau$  en función de la temperatura para 2 mg(a) y 1 mg (b)

En la figura 5.17 se muestra la comparación entre curvas simuladas y algunas de las curvas experimentales de la figura 5.6 (1 mg  $CeO_2$ ).

### 5.8.7. Observaciones y alcance del modelo

El modelo de cloración considera que la muestra de  $CeO_2(s)$  es una esfera porosa.

Durante los momentos iniciales, cuando el  $Cl_2(g)$  entra en contacto con la superficie, este gas tendría la oportunidad de difundir en la estructura porosa, reaccionar con el óxido sobre la superficie interior y formar el  $CeCl_3(s, l)$ .

De ser ese el caso, rastros de este producto podrían haber sido detectados cuando

Cuadro 5.6: Parámetros utilizados en la simulación del modelo para 2 mg

T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\tau$ (s)	$r_0$ (cm)
940	$2,167 \cdot 10^4$	$6,20 \cdot 10^{-2}$
890	$5,103 \cdot 10^4$	$6,15 \cdot 10^{-2}$
840	$1,409 \cdot 10^5$	$6,25 \cdot 10^{-2}$

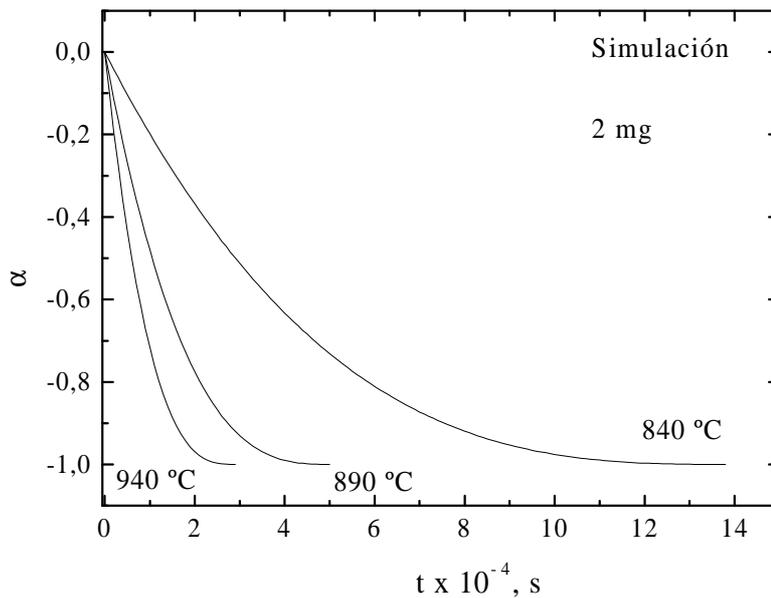


Figura 5.16: Simulación de curvas TG para 2 mg a temperaturas distintas de las experimentales

las muestras fueron sometidas a “queching” a temperatura ambiente, ya que el producto no tendría la oportunidad de evaporarse y abandonar la muestra.

En la figura 5.18 puede notarse los difractogramas de los productos de reacción de una muestra parcialmente reaccionada a  $950^{\circ}\text{C}$  junto con el difractograma de la muestra inicial y el patrón de  $\text{CeO}_2$ . En el producto, la única fase condensada presente es el  $\text{CeO}_2$  original. La figura 5.19 muestra una imagen MEB del  $\text{CeO}_2$  reaccionado. En esta imagen pueden observarse las partículas de  $\text{CeO}_2$  remanentes luego que la cloración alcanzara ( $\alpha_{\text{CeO}_2} = 0,85$ ).

Por comparación con la muestra inicial (figura 3.8) puede observarse que las placas iniciales se han transformado ahora en semiesferas redondeadas, cuyos bordes están casi soldados entre sí. Probablemente, debido a la evaporación del  $\text{CeCl}_3(\text{l})$  previamente formado. Estas partículas remanentes son casi esféricas, lo cual confir-

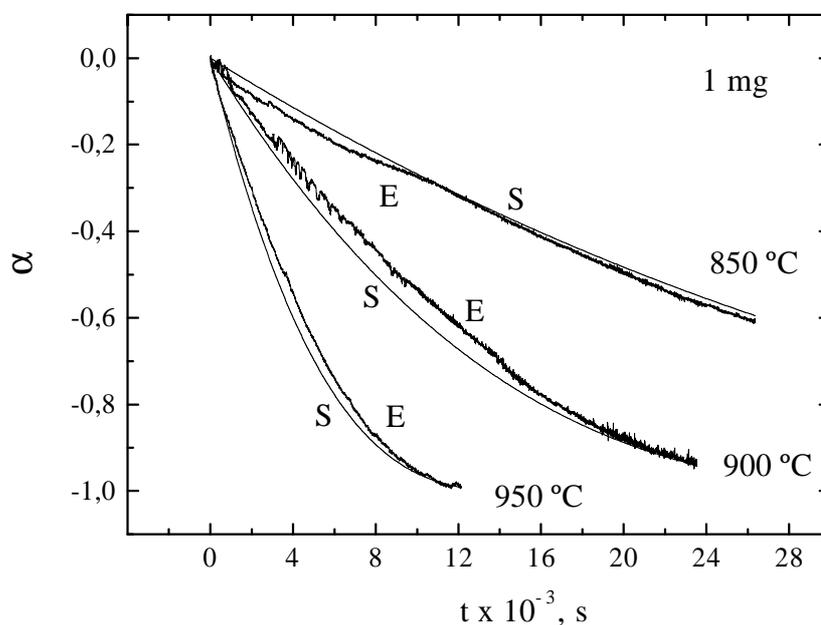


Figura 5.17: Comparación entre curvas experimentales “E” (fig 5.4) y simuladas “S” para 1 mg.

maría la hipótesis que este condensado se forma en la superficie, sellando la superficie de la muestra experimental y transformándola en una esfera cuyo interior es poroso pero cuya superficie es compacta. Superficie sobre la cual se lleva a cabo la reacción de formación de  $CeCl_3(s,l)$  y su evaporación.

Al formarse superficialmente, este producto no alcanza altas concentraciones, lo que explicaría porqué no se detecta su presencia en muestras extraídas del equipo termogravimétrico luego de un “quenching”.

El modelo presenta un buen ajuste experimental que sólo necesita un parámetro,  $\tau$ , con el cual es posible modelar la reacción desde el inicio hasta el final.

Este parámetro puede ser obtenido experimentalmente en forma directa si la reacción es llevada hasta el máximo grado de reacción (figs. 5.3, 5.4 y 5.6) o del tratamiento y ajuste de los datos experimentales de acuerdo a la ec.(5.26) (figs. 5.12, 5.13 y 5.14).

Con datos de  $\tau$  a distintas temperaturas, se llevaron a cabo correlaciones para utilizarlo en la simulación de mediciones a temperaturas distintas de las experimentales.

Este parámetro contiene información sobre la fracción de  $CeCl_3(l)$  respecto de la cantidad inicial de  $CeO_2$  que se forma y contiene información sobre la cinética de los dos procesos controlantes. Sin embargo, debido a la falta de datos fisicoquímicos

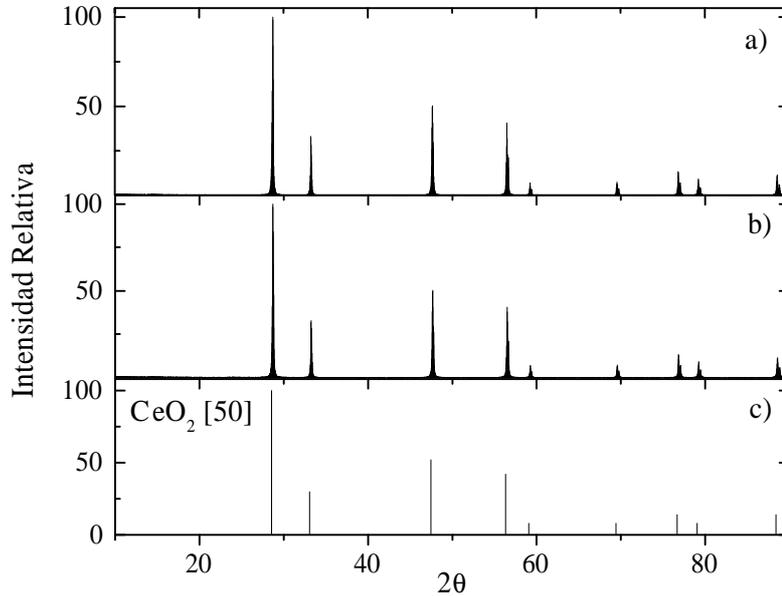


Figura 5.18: (a) Producto de reacción a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\alpha_{\text{CeO}_2} = 0,2$ ). (b) Muestra inicial. (c) Patrón de referencia [50].

como el  $D_{\text{Cl}_2-\text{Ar}-\text{CeCl}_3}$ , el coeficiente de difusión de  $\text{Cl}_2$  en la mezcla ternaria  $\text{Cl}_2-\text{Ar}(g)-\text{CeCl}_3(g)$ , o el de  $D_{\text{CeCl}_3-\text{Cl}_2-\text{Ar}}$ , el coeficiente de difusión de  $\text{CeCl}_3$  en la mezcla ternaria  $\text{Cl}_2-\text{Ar}(g)-\text{CeCl}_3(g)$ , no es posible determinar los valores de  $k_s$  y con ello, estimar los parámetros intrínsecos de la reacción química.

La utilidad del modelo propuesto, que es válido entre  $816,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , radica en que puede ser usado para simular la reacción de cloración sin necesidad de llevar a cabo experimentos que involucren largos tiempos de medición, si consideramos que una medición completa a  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  llevaría más de 28 h. de medición continua.

## 5.9. Resumen y conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha evaluado la cloración de  $\text{CeO}_2(s)$  utilizando  $\text{Cl}_2(g)$  como agente clorante. La reacción ocurre, a pesar de no ser termodinámicamente favorable, a temperaturas superiores a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  con la estequiometría indicada en la ec. (5.1).

Como parte de este estudio, se encontró que la reacción no es afectada por agotamiento gaseoso para flujos totales de gas superiores a  $4.55\text{ l.h}^{-1}$ , no es controlada por difusión de reactivos en la capa límite y no es afectada por difusión en los poros de la muestra para masas menores de 2 mg. Los cálculos de  $E_{ap}$  para este proceso arrojan un valor de  $190\text{ kJ.mol}^{-1}$ .

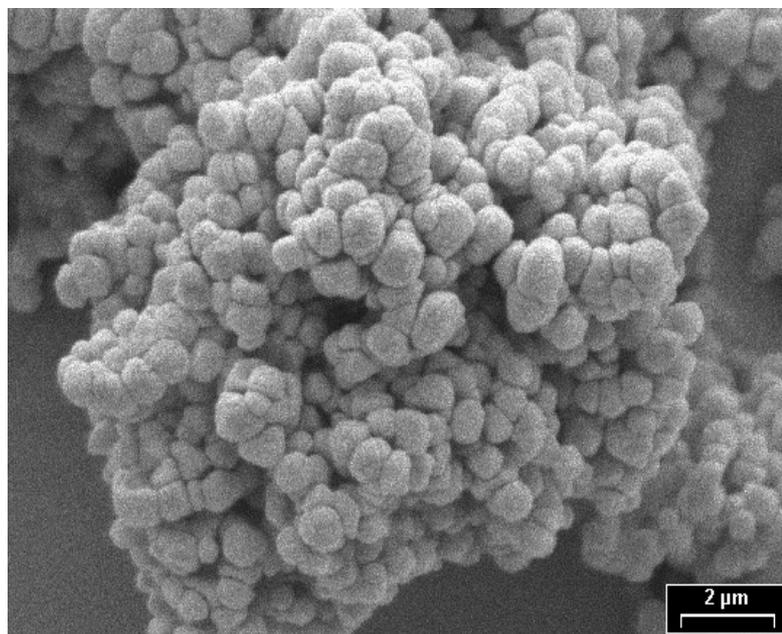


Figura 5.19: Imagen MEB de los productos de cloración a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $\alpha_{CeO_2} = 0,85$ .

Un análisis más exhaustivo de las curvas TG llevó a la conclusión de que dos procesos controlan la cinética de esta reacción: la cloración (ec. 5.1) y la posterior evaporación del cloruro producto (ec. 4.6). La propuesta de un modelo describe la evolución macroscópica del sólido, correlacionadas con las observaciones de la estructura observada por MEB y permite simular la cloración de  $CeO_2(s)$  a otras temperaturas.

A partir de este modelo sería posible hallar los parámetros intrínsecos de la reacción química, si se tuviera conocimiento de los parámetros de difusión, por ahora ausentes en la bibliografía. Entre éstos podemos mencionar el valor de  $D_{Cl_2-Ar-CeCl_3}$  y de  $D_{CeCl_3-Cl_2-Ar}$  los coeficientes de difusión de  $Cl_2(g)$  y  $CeCl_3(g)$  en la mezcla ternaria  $Cl_2(g) - Ar(g) - CeCl_3(g)$ .

