

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La historia de la separación de los lantánidos . . . . .	1
1.2. Métodos de separación para los lantánidos . . . . .	2
1.3. La cloración como método de separación . . . . .	3
1.4. La aplicación al área nuclear de la cloración como método de separación	6
<b>2. Conceptos generales</b>	<b>9</b>
2.1. Reacciones heterogéneas . . . . .	9
2.1.1. Expresión de la velocidad de reacción . . . . .	10
2.2. Naturaleza del sólido reactivo . . . . .	11
2.2.1. Sólido de baja porosidad . . . . .	12
2.2.2. Sólido poroso . . . . .	14
2.2.3. Sólido con alta porosidad . . . . .	14
2.3. Procesos controlantes y la velocidad de reacción . . . . .	15
2.3.1. Control difusional en el gas . . . . .	15
2.3.2. Control mixto-control químico . . . . .	18
2.3.3. Control difusional en los productos de reacción . . . . .	19
2.3.4. Parámetros cinéticos y regímenes de reacción . . . . .	19
<b>3. Técnicas experimentales y caracterización de materiales</b>	<b>23</b>
3.1. Termogravimetría bajo atmósfera controlada . . . . .	23
3.1.1. Sistema termogravimétrico . . . . .	23
3.1.2. Procedimiento experimental y fuentes de error de este sistema	28
3.1.3. Sistema gravimétrico . . . . .	29
3.1.4. Procedimiento experimental en este sistema . . . . .	30
3.2. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	31
3.2.1. Método de polvos . . . . .	32
3.2.2. Aplicaciones de la difracción de rayos X de polvos . . . . .	34
3.2.3. El Método Rietveld . . . . .	34
3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB) . . . . .	35
3.4. Caracterización de los sólidos de partida . . . . .	37

3.4.1.	Área específica . . . . .	37
3.4.2.	Distribución de tamaño y morfología de las partículas . . . . .	37
3.4.3.	Análisis por difracción de rayos X . . . . .	39
3.4.4.	Preparación y tratamiento de muestras . . . . .	40
3.4.5.	Preparación y tratamiento de muestras higroscópicas . . . . .	42
<b>4.</b>	<b>Evaporación de <math>\text{CeCl}_3</math></b>	<b>45</b>
4.1.	Motivaciones para este estudio . . . . .	45
4.2.	Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la evaporación de $\text{CeCl}_3$	47
4.3.	Termogravimetría de la evaporación de $\text{CeCl}_3$ . . . . .	47
4.4.	Efecto de la temperatura . . . . .	48
4.5.	Cinética de evaporación . . . . .	49
4.5.1.	Hipótesis . . . . .	51
4.5.2.	Datos calculados . . . . .	52
4.5.3.	Descripción matemática . . . . .	53
4.5.4.	Ajuste de los datos experimentales . . . . .	55
4.5.5.	Observaciones a los ajustes experimentales . . . . .	56
4.5.6.	Simulación a otras temperaturas . . . . .	56
4.6.	Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	58
<b>5.</b>	<b>Cloración de <math>\text{CeO}_2</math></b>	<b>59</b>
5.1.	Antecedentes sobre la cloración de $\text{CeO}_2$ . . . . .	59
5.2.	Productos de reacción, estequiometría y termodinámica . . . . .	59
5.3.	Termogravimetría de la cloración de $\text{CeO}_2$ . . . . .	60
5.4.	Reactividad con la temperatura . . . . .	61
5.5.	Efecto de la transferencia de masa . . . . .	62
5.5.1.	Transferencia de masa en la fase gaseosa . . . . .	62
5.5.2.	Transferencia de masa en los poros . . . . .	64
5.6.	Efecto de la temperatura . . . . .	65
5.7.	Una comparación entre los procesos de cloración de $\text{CeO}_2$ y evapo- ración de $\text{CeCl}_3$ . . . . .	68
5.8.	Desarrollo de un modelo para describir la cloración de $\text{CeO}_2$ . . . . .	70
5.8.1.	Descripción del proceso . . . . .	71
5.8.2.	Hipótesis del Modelo . . . . .	73
5.8.3.	Datos calculados . . . . .	74
5.8.4.	Descripción Matemática del modelo . . . . .	75
5.8.5.	Ajuste de los datos experimentales . . . . .	78
5.8.6.	Simulación a partir del modelo . . . . .	78
5.8.7.	Observaciones y alcance del modelo . . . . .	81
5.9.	Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	84

<b>6. Carbocloración de CeO<sub>2</sub></b>	<b>87</b>
6.1. Antecedentes sobre la carbocloración de CeO <sub>2</sub> . . . . .	87
6.2. Termodinámica . . . . .	88
6.2.1. Análisis termodinámico previo . . . . .	88
6.2.2. Cálculos en equilibrio . . . . .	89
6.3. Estudio preliminar del sistema y productos de reacción . . . . .	91
6.3.1. Interacciones en el sistema C(s)-Cl <sub>2</sub> (g) . . . . .	91
6.3.2. Interacciones en el sistema CeO <sub>2</sub> (s)-Cl <sub>2</sub> (g) . . . . .	92
6.3.3. Interacciones en el sistema CeO <sub>2</sub> (s)-Cl <sub>2</sub> (g)-C(s) . . . . .	93
6.3.4. Productos de reacción . . . . .	94
6.4. Estequiometría de la reacción . . . . .	98
6.5. Termogravimetría de la carbocloración de CeO <sub>2</sub> . . . . .	98
6.6. Comparación entre las velocidades de cloración y carbocloración de CeO <sub>2</sub> . . . . .	100
6.7. Efectos difusionales en la carbocloración . . . . .	101
6.7.1. Transferencia de masa externa . . . . .	101
6.7.2. Difusión en los poros . . . . .	103
6.8. Efecto del contenido de C . . . . .	103
6.9. Efecto de la temperatura . . . . .	105
6.10. Influencia del C en la carbocloración . . . . .	105
6.11. Acercamiento al mecanismo de reacción . . . . .	107
6.12. Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	108
<b>7. Cloración de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>111</b>
7.1. Antecedentes sobre la cloración de Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	111
7.2. Termodinámica . . . . .	112
7.2.1. Análisis termodinámico previo . . . . .	112
7.2.2. Cálculos en equilibrio . . . . .	114
7.3. Estudio preliminar del sistema, productos de reacción y estequiometría	115
7.3.1. Estudio preliminar . . . . .	115
7.3.2. Productos de reacción . . . . .	116
7.3.3. Estequiometría de la reacción . . . . .	117
7.4. Termogravimetría de la cloración de Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	118
7.5. Efectos de transferencia de Masa . . . . .	119
7.5.1. Transferencia de masa externa . . . . .	120
7.5.2. Difusión en los poros . . . . .	122
7.6. Efecto de la temperatura . . . . .	123
7.6.1. Análisis entre 350 ° C y 950 ° C . . . . .	123
7.6.2. Análisis entre 200 °C y 350 °C . . . . .	123
7.6.3. Energías de activación y regímenes de reacción . . . . .	124
7.7. Aplicación de un modelo para describir la cloración de Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	127

7.7.1.	Descripción de la fenomenología de la reacción . . . . .	127
7.8.	Ajuste de los datos experimentales . . . . .	128
7.9.	Discusión sobre los resultados obtenidos del modelo . . . . .	130
7.10.	Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	131
<b>8.</b>	<b>Carbocloración de <math>\text{Sm}_2\text{O}_3</math></b>	<b>133</b>
8.1.	Antecedentes sobre la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . . . . .	133
8.2.	Termodinámica . . . . .	134
8.2.1.	Análisis termodinámico previo . . . . .	134
8.2.2.	Cálculos en equilibrio . . . . .	137
8.3.	Reactividad con la temperatura . . . . .	139
8.3.1.	Ejemplo de balance de masa . . . . .	140
8.4.	Termogravimetría de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . . . . .	141
8.5.	Efecto de la Temperatura . . . . .	142
8.5.1.	Análisis entre 200 °C y 375 °C . . . . .	142
8.5.2.	Análisis entre 400 °C y 650 °C . . . . .	145
8.5.3.	Análisis entre 650 °C y 725 °C . . . . .	146
8.5.4.	Análisis entre 750 °C y 950 °C . . . . .	149
8.6.	Efecto del flujo total de gas . . . . .	150
8.7.	Efecto del contenido de C . . . . .	153
8.7.1.	Análisis no isotérmico . . . . .	153
8.7.2.	Análisis isotérmico . . . . .	155
8.7.3.	El efecto del C en este sistema . . . . .	158
8.8.	Energía de activación y regímenes de reacción . . . . .	159
8.8.1.	Formación de $\text{SmOCl}$ . . . . .	159
8.8.2.	Formación de $\text{SmCl}_3$ . . . . .	161
8.9.	Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	164
<b>9.</b>	<b>Evaporación de <math>\text{SmCl}_3</math></b>	<b>167</b>
9.1.	Motivaciones para este estudio . . . . .	167
9.2.	Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la evaporación de $\text{SmCl}_3$	169
9.3.	Termogravimetría de la evaporación de $\text{SmCl}_3$ . . . . .	169
9.4.	Efecto de la temperatura . . . . .	170
9.5.	Efecto del flujo total de gas . . . . .	172
9.6.	Cinética de evaporación . . . . .	174
9.6.1.	Hipótesis . . . . .	174
9.6.2.	Datos calculados . . . . .	175
9.6.3.	Descripción matemática . . . . .	176
9.6.4.	Ajuste de los datos experimentales . . . . .	178
9.6.5.	Observaciones a los ajustes experimentales . . . . .	179
9.6.6.	Simulación a otras temperaturas . . . . .	180

9.7. Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	182
<b>10.Descomposición térmica de SmOCl</b>	<b>183</b>
10.1. Motivaciones para este estudio . . . . .	183
10.2. Antecedentes sobre el estudio de la cinética de la descomposición térmica de SmOCl . . . . .	184
10.3. Síntesis de SmOCl por cloración directa . . . . .	184
10.4. Análisis preliminar de la descomposición térmica de SmOCl . . . . .	185
10.4.1. Productos de reacción y estequiometría . . . . .	185
10.5. Cinética de la descomposición . . . . .	187
10.5.1. Termodinámica . . . . .	187
10.5.2. Gravimetría de la reacción . . . . .	188
10.5.3. Efecto de la temperatura . . . . .	189
10.5.4. Cálculo de la energía de activación . . . . .	189
10.5.5. Evolución de la reacción . . . . .	189
10.6. Transformaciones de fase . . . . .	191
10.7. Termodinámica de las transformaciones de fase . . . . .	191
10.7.1. Clasificación termodinámica . . . . .	191
10.7.2. Transformaciones de fase irreversibles . . . . .	193
10.7.3. Análisis de los productos de reacción . . . . .	194
10.8. Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	199
<b>11.Cloración de la mezcla CeO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>203</b>
11.1. Antecedentes sobre el estudio de la separación de óxidos de lantánidos	203
11.2. Análisis termodinámico previo . . . . .	204
11.2.1. Análisis en equilibrio . . . . .	205
11.3. Análisis preliminar y reactividad del sistema . . . . .	207
11.4. Estequiometría y productos de reacción . . . . .	208
11.5. Termogravimetría de la cloración de la mezcla Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> . . . . .	210
11.6. Efecto de la temperatura . . . . .	212
11.7. La posibilidad de separación utilizando este método . . . . .	214
11.8. Método de separación . . . . .	216
11.8.1. Fundamento del método . . . . .	216
11.8.2. Dispositivo preliminar del proceso de separación . . . . .	218
11.9. Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	220
<b>12.Carbocloración de la mezcla CeO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>223</b>
12.1. Antecedentes sobre la separación de óxidos de lantánidos . . . . .	224
12.2. Análisis termodinámico previo . . . . .	224
12.2.1. Análisis en equilibrio . . . . .	225
12.3. Análisis preliminar y reactividad del sistema . . . . .	228

12.4. Productos de reacción y estequiometría . . . . .	229
12.4.1. Rango de temperaturas entre 400 °C y 625 °C . . . . .	229
12.4.2. Rango de temperaturas entre 650 °C y 700 °C . . . . .	231
12.4.3. Rango de temperaturas entre 700 °C y 950 °C . . . . .	234
12.4.4. Balances de masa para este sistema . . . . .	238
12.5. Efecto de los procesos individuales sobre la reacción global . . . . .	240
12.5.1. Temperaturas entre 400 °C y 650 °C . . . . .	241
12.5.2. Temperaturas entre 650 °C y 700 °C . . . . .	243
12.5.3. Temperaturas entre 725 °C y 950 °C . . . . .	244
12.6. Termogravimetría de la carbocloración de $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ . . . . .	246
12.6.1. Expresión para cálculos entre 400 °C y 700 °C . . . . .	247
12.6.2. Expresión para cálculos entre 700 °C y 950 °C. . . . .	247
12.7. Efecto de la temperatura . . . . .	248
12.7.1. Temperaturas entre 400 °C y 625 °C . . . . .	248
12.7.2. Temperaturas entre 650 °C y 700 °C . . . . .	249
12.7.3. Temperaturas entre 700 °C y 950 °C . . . . .	250
12.8. Posibilidad de separación utilizando este método . . . . .	252
12.9. Método de separación . . . . .	252
12.9.1. Método de separación entre 625 °C y 700 °C . . . . .	252
12.9.2. Método de separación a 700 °C . . . . .	253
12.9.3. Método de separación entre 700 °C y 950 °C . . . . .	253
12.10 Resumen y conclusiones del capítulo . . . . .	254
<b>13. Conclusiones Generales y Perspectivas</b>	<b>257</b>
13.1. Conclusiones Generales . . . . .	257
13.2. Perspectivas . . . . .	260
<b>Bibliografía</b>	<b>267</b>