

Resumen	1
Abstract	3
Introducción.....	5
Reacciones heterogéneas no catalíticas sólido-gas.....	5
Reacciones heterogéneas de cloración	7
Estado del arte de los sistemas estudiados.....	8
Bibliografía de la introducción.....	13
Capítulo 1: Fundamentos de los métodos experimentales	19
1.1. Introducción.....	19
1.2. Métodos experimentales.....	20
1.2.1. <i>Termogravimetría (TG)</i>	20
1.2.1.1. Termobalanza Cahn 2000	20
1.2.1.2. Termobalanza Thermax 400	21
1.2.2. <i>Difracción de rayos x (DRX)</i>	21
1.2.3. <i>Método de Rietveld</i>	25
1.2.4. <i>Espectroscopías vibracionales: IR y Raman</i>	27
1.2.5. <i>Microscopías electrónicas de barrido (MEB) y de transmisión (MET)</i>	29
1.2.6. <i>Otros métodos empleados en esta tesis</i>	31
1.3. Bibliografía del capítulo	35
Capítulo 2: Cloración del RuO₂. Estudio cinético en control mixto y en control químico de la reacción. Caracterización de productos condensados de la reacción.	39
2.1. Resumen del capítulo	39
2.2. Materiales y métodos.....	40
2.2.1. <i>Análisis cinético</i>	40
2.2.1.1. Estudio termogravimétrico	41
2.2.1.2. Estudio gravimétrico	42
2.2.2. <i>Estudio de los productos condensados de reacción</i>	43
2.3. Resultados y discusión.....	43
2.3.1. <i>Consideraciones termodinámicas</i>	43
2.3.2. <i>Antecedentes bibliográficos</i>	47
2.3.3. <i>Caracterización del RuO₂</i>	50
2.3.4. <i>Estudio cinético de la reacción de cloración del RuO₂</i>	52
2.3.4.1. Estudio termogravimétrico	52
2.3.4.1.1. Termogravimetría no isotérmica	52
2.3.4.1.2. Termogravimetrías isotérmicas	53

2.3.4.1.3. Análisis cinético	56
2.3.4.2. Estudio gravimétrico	59
2.3.4.2.1. Condiciones de control químico	59
2.3.4.2.2. Análisis cinético	66
2.3.5. Estudios de caracterización del producto condensado de la reacción de cloración de RuO ₂	72
2.3.5.1. Análisis por DRX y MEB	73
2.3.5.2. Tratamiento en atmósfera de Ar del producto condensado de cloración	76
2.3.5.3. Tratamiento en atmósfera de Cl ₂ a 520 °C (temperatura superior a la temperatura de transformación de fases α→β)	79
2.3.5.4. Tratamiento en atmósfera de Cl ₂ a 340 °C (temperatura inferior a la temperatura de transformación de fases α→β)	83
2.3.5.5. Análisis de MET	87
2.3.5.6. Análisis por XPS del producto condensado de cloración del RuO ₂	89
2.3.5.7. Análisis por Espectroscopía UV-Visible	91
2.3.5.8. Análisis por Espectroscopía FTIR.....	93
2.3.5.9. Análisis por Espectroscopía Raman.....	95
2.3.5.10. Propiedades magnéticas	96
2.4. Conclusiones del capítulo	100
2.5. Bibliografía del capítulo	102
Capítulo 3: Cloración del MoO₃ y tratamiento térmico del MoO₂Cl₂ con NaF.	105
3.1. Resumen del capítulo	105
3.2. Materiales y métodos.....	105
3.2.1. Estudio de la reacción de cloración del MoO ₃	106
3.2.2. Estudio del tratamiento térmico del MoO ₂ Cl ₂ con NaF.....	107
3.3. Resultados y discusión.....	108
3.3.1. Cloración de MoO ₃	108
3.3.1.1. Consideraciones termodinámicas	108
3.3.1.2. Caracterización del MoO ₃	111
3.3.1.3. Estudio de la reacción de cloración del MoO ₃	113
3.3.1.4. Caracterización del MoO ₂ Cl ₂	114
3.3.1.4.1. Observaciones	114
3.3.1.4.2. Difracción de rayos x.....	115
3.3.1.4.3. Espectroscopía IR.....	120
3.3.1.4.4. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía dispersiva en energía	121
3.3.1.4.5. Estabilidad térmica	123
3.3.2. Tratamiento térmico del MoO ₂ Cl ₂ en presencia de una sal de flúor.	126
3.3.2.1. Consideraciones termodinámicas	126
3.3.2.2. Caracterización de los productos de reacción entre MoO ₂ Cl ₂ y NaF	129

3.3.2.2.1. Cápsulas tratadas a 700 y 600 °C:.....	131
3.3.2.2.2. Cápsulas tratadas a 500 °C:	134
3.3.2.2.3. Cápsulas tratadas a 400 °C:	135
3.3.2.2.4. Cápsulas tratadas a 300 y 200 °C:.....	137
3.3.2.2.5. Tratamientos térmicos en reactor de alúmina	138
3.4. Conclusiones del capítulo	141
3.5. Bibliografía del capítulo	143
Capítulo 4: Estudio cinético de la carbocloración del MoO₃.....	147
4.1. Introducción y resumen del capítulo	147
4.2. Materiales y métodos	148
4.2.1. Estudio fluido-dinámico de las celdas de gases	148
4.2.2. Estudio cinético de la carbocloración de MoO ₃	149
4.3. Resultados y discusión	153
4.3.1. Estudio fluido-dinámico de las celdas para FTIR.....	153
4.3.1.1. Celdas de gases para FTIR	153
4.3.1.2. Volumen de control y definición de sus propiedades	155
4.3.1.3. Conservación de masa en el volumen de control	159
4.3.1.4. Estudio de zonas estancas en las celdas de gases.....	160
4.3.2. Estudio cinético de la carbocloración del MoO ₃	167
4.3.2.1. Grado de formación de productos gaseosos ζ y grado de avance de reacción α.....	167
4.3.2.2. Consideraciones termodinámicas	168
4.3.2.3. Análisis del espectro IR	170
4.3.2.4. Reproducibilidad	175
4.3.2.5. Cuantificación de CO ₂ en reacciones de carbocloración	176
4.3.2.6. Análisis cinético.....	181
4.3.2.6.1. Reacción no isotérmica.....	181
4.3.2.6.2. Efecto de la temperatura, la presión parcial de Cl ₂ y el contenido de C en el grado de avance α.....	182
4.3.2.6.3. Interacción carbón-cloro	185
4.3.2.6.4. Interacción carbón clorado- MoO ₃	187
4.3.2.6.5. Interacción carbón- cloro- MoO ₃	189
4.3.2.6.6. Efecto del contenido de carbón en la cinética de reacción	190
4.3.2.6.7. Efecto del caudal gaseoso y de la masa inicial de reactivos sólidos en la cinética de reacción.....	191
4.3.2.6.8. Régimen de reacción	193
4.3.2.6.9. Efecto de la temperatura en la cinética de reacción. Estimación de la energía de activación.....	194
4.3.2.6.10. Efecto de la presión parcial de Cl ₂ en la cinética de reacción.	199
4.3.2.7. Mecanismo de reacción	201

4.4. Conclusiones del capítulo	204
4.5. Bibliografía del capítulo	206
CAPÍTULO 5: Cloración y carbocloración del U₃O₈. Tratamiento térmico del producto de la carbocloración del U₃O₈ con NaF.	209
5.1. Resumen del capítulo	209
5.2. Materiales y métodos.....	209
5.2.1. Sistema de cloración y carbocloración del U ₃ O ₈	211
5.2.2. Sistema de fluoración del cloruro de uranio	212
5.3. Resultados y discusión.....	213
5.3.1. Consideraciones termodinámicas	213
5.3.1.1. Sistema U ₃ O ₈ -Cl ₂	213
5.3.1.2. Sistema U ₃ O ₈ -C-Cl ₂	216
5.3.1.3. Sistema UO ₂ Cl ₂ -UCl ₄ -NaF	218
5.3.2. Preparación y Caracterización de los reactivos sólidos.....	220
5.3.3. Cloración del U ₃ O ₈ con Cl ₂ (g)	223
5.3.4. Carbocloración del U ₃ O ₈ con Cl ₂ (g)	226
5.3.5. Tratamiento térmico del producto de reacción de la carbocloración de U ₃ O ₈ con NaF..	231
5.3.5.1. Experimentos realizados en reactores de cuarzo y de alúmina	232
5.3.5.2. Experimentos realizados en cápsulas de cuarzo	238
5.4. Conclusiones del capítulo	245
5.5. Bibliografía del capítulo	247
Conclusiones generales	251
Anexo.....	255
Definición de la velocidad de reacción para reacciones heterogéneas.....	255
Cálculo de la energía de activación (E _a) y la dependencia con la presión del gas reactivo.....	256
Agradecimientos	259
Lista de publicaciones	263
Artículos.....	263
Congresos	263
Publicaciones	265