

Índice

Dedicatoria	II
Resumen	III
Abstract	V
Prólogo	VI
Índice	X

Capítulo 1: Fundamentos Teóricos

Introducción	1
1.1 Cinética Química	1
1.2 Ecuación química y definición de la velocidad molar	2
1.3 Reacciones homogéneas	3
1.3.1 Definición de la velocidad de reacción	3
1.3.2 Ley de velocidad	4
1.3.3 Mecanismos de reacción	5
1.4 Reacciones heterogéneas	6
1.4.1 Definición de la velocidad de reacción	6
1.4.2 Ley de velocidad	7
1.4.3 Características de las Reacciones Heterogéneas	8
1.4.3.1 Naturaleza de la interfase en reacciones que involucran sólidos	8
1.4.3.2 Área y Geometría de la interfase	9
1.4.3.3 Capa límite	9
1.5 Reacciones Sólido-Gas	10
1.5.1 Procesos activados y no activados	11
1.5.2 Transferencia de masa en la fase gaseosa	12
1.5.2.1 Estimación de la velocidad de transferencia de masa convectiva a través del uso de coeficientes de transferencia de masa	13
1.5.2.2 Coeficiente de difusión	14
1.5.2.3 Viscosidad de la mezcla gaseosa	17
1.5.2.4 Cálculo de la velocidad de transferencia de masa a través de la capa límite	18
1.5.2.5 Relación entre <i>conversión</i> (α) y <i>tiempo</i> para sistemas controlados por transferencia de masa en la fase gaseosa	18
1.5.3 Difusión a través de la matriz sólida	21
1.5.3.1 Difusión en poros	21
1.5.3.1.1 Difusión a través de los poros interpartículas	24
1.5.3.1.2 Control mixto (difusión en poros y reacción química)	25
1.5.3.2 Difusión en sólidos	27
1.5.3.2.1 Tipos de difusión en sólidos	28
1.5.3.2.2 Difusión a través de la capa no porosa de producto como etapa controlante de la velocidad global de reacción	29
1.5.4 Control químico	31

1.5.4.1 Constante de velocidad $k(T)$	31
1.5.4.1.1 Teoría del complejo activado	32
1.5.4.1.2 Determinación de la energía de activación y el factor preexponencial..	35
1.5.4.2 Modelos de evolución del sólido $G(\alpha)$	38
1.5.4.2.1 Sólido reactivo no poroso	38
<u>Partículas esféricas</u>	39
<u>Partículas cilíndricas</u> (<i>longitud</i> \gg <i>radio</i>)	40
<u>Partículas con forma de placas planas</u> (<i>espesor pequeño</i>)	40
<u>Forma general de las expresiones para partículas que se consumen en forma de geometría contráctil</u>	41
1.5.4.2.2 Nucleación y crecimiento	41
1.5.4.2.2.1 Modelos de nucleación	42
<u>Nucleación Continua</u>	42
<u>Saturación de sitios</u>	43
<u>Combinación de nucleación continua y por saturación de sitios</u>	43
1.5.4.2.2.2 Nucleación de Avrami	43
1.5.4.2.2.3 Modelos de crecimiento	44
<u>Crecimiento controlado por difusión</u>	44
<u>Crecimiento controlado por la interfase</u>	45
<u>Crecimiento controlado por difusión e interfase</u>	46
1.5.4.2.2.4 Interferencia entre las partículas que crecen y el grado total de transformación	46
1.5.4.2.2.5 Descripción de Johnson-Mehl-Avrami (JMA)	47
1.5.4.3 Función que determina la dependencia de la velocidad de conversión con la presión parcial del gas reactivo $F(P)$	49
1.5.4.3.1 Adsorción de gases sobre superficies sólidas	49
1.5.4.3.2 Isotermas de adsorción	51
1.5.4.3.3 Determinación del orden de reacción respecto a la presión parcial del gas reactivo	54
1.5.5 Regímenes de reacción	55
1.6 Comentarios Finales	57
Referencias	58

Capítulo 2: Técnicas Experimentales

Introducción	61
2.1 Termogravimetría en atmósfera controlada	61
2.1.1 Procedimientos para la obtención de curvas termogravimétricas	65
(a) Termogravimetrías no isotérmicas	65
(b) Termogravimetrías isotérmicas	66
2.1.2 Tratamiento de los datos adquiridos	66
2.1.2.1 Mediciones no isotérmicas	66
2.1.2.2 Mediciones isotérmicas	67
2.1.3 Propagación de errores	70
2.2 Reactor en flujo	71
2.2.1 Procedimiento para cloraciones isotérmicas	72
2.3 Difracción de rayos X (DRX)	73

2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	76
2.5 Microanálisis por espectroscopía dispersiva en energía (EDE)	77
2.6 Determinación de área específica (método BET)	77
2.7 Espectroscopía Mössbauer (EM)	78
2.8 Análisis multielemental por fluorescencia de rayos X dispersiva en energía (FRX-DE)	83
2.9 Cromatografía en Fase Gaseosa (CG)	84
2.10 Análisis de distribución de tamaño de partículas por difracción láser	85
2.10.1 Descripción del equipo	86
Referencias	88

Capítulo 3: Cloración de Y_2O_3

Introducción	91
3.1 Antecedentes	91
3.2 Materiales	92
3.3 Consideraciones Termodinámicas	94
3.4 Termogravimetría no isotérmica	96
3.5 Termogravimetrías isotérmicas	98
3.5.1 Inicio de la interacción Cl_2 - Y_2O_3	99
3.5.2 $575\text{ °C} < T < 750\text{ °C}$	102
3.5.3 $750\text{ °C} < T < 975\text{ °C}$	103
3.6 Análisis Cinético de la <i>ETAPA I</i> (formación de YOCl)	105
3.6.1 Transferencia de masa en fase gaseosa	105
3.6.2 Transferencia de masa a través de los poros de la muestra	109
3.6.3 Determinación de la Ecuación de Velocidad – Definición de $\alpha_{Y_2O_3}$	110
3.6.3.1 Efecto de la Temperatura	111
3.6.3.2 Orden de reacción con respecto a la presión parcial de cloro	113
3.6.3.3 Modelo de Reacción - Determinación de $G(\alpha)$	114
3.6.3.4 Determinación de la Energía de Activación	119
3.7 Conclusiones del Análisis Cinético de la <i>ETAPA I</i> (reacción de formación de YOCl)	122
3.8 Análisis Cinético de la <i>ETAPA II</i> (formación de YCl_3)	123
3.8.1 Estequiometría de la reacción y definición de α_{YOCl}	123
3.8.2 Termogravimetría de la <i>ETAPA II</i> y transformación a curvas de conversión (α_{YOCl} vs. t)	124
3.8.3 Transferencia de masa en fase gaseosa	126
3.8.4 Transferencia de masa a través de los poros de la muestra	127
3.8.5 Orden de reacción respecto a la presión parcial de cloro	128
3.8.6 Efecto de la Temperatura - Energía de Activación	130
3.9 Conclusiones Análisis Cinético de la <i>ETAPA II</i>	132
Anexo 3.1 Termogravimetría del inicio de la interacción Cl_2 - Y_2O_3 graficada hasta 1800 segundos	133
Anexo 3.2 Termogravimetría de la cloración de Y_2O_3 a 975 °C	133
Anexo 3.3 Cálculo para pasar de la velocidad de cambio de masa en mg/s a $molCl_2/s$ para la <i>ETAPA I</i> de la cloración de YOCl	134
Referencias	135

Capítulo 4: Carbocloración de Y_2O_3

Introducción	139
4.1 Antecedentes	139
4.1.1 Carbocloración de óxidos metálicos	139
4.1.2 Carbocloración de Y_2O_3	141
4.2 Consideraciones Termodinámicas	143
4.2.1 Evolución del cambio de energía libre estándar de Gibbs (ΔG^0) en función de la temperatura de reacción	144
4.2.2 Cálculos de las composiciones en el equilibrio	147
4.2.2.1 Cantidad inicial de Cl_2 en defecto respecto a la formación de $YOCl$	149
4.2.2.2 Cantidad inicial de Cl_2 en exceso respecto a la formación de $YOCl$ y en defecto respecto a la formación de YCl_3	151
4.2.2.3 Cantidad inicial de Cl_2 en exceso respecto a la formación de YCl_3	153
4.2.2.4 Relación CO_2/CO	155
4.2.2.5 Discusión de los Resultados de las Composiciones en el equilibrio	158
4.3 Materiales – Caracterización del carbón	159
4.4 Preparación de las mezclas $Y_2O_3 - C$	160
4.5 Interacción $C-Cl_2$	162
4.5.1 Introducción	162
4.5.2 Antecedentes	163
4.5.3 Resultados	165
4.6 Carbocloración de Y_2O_3	170
4.6.1 Termogravimetrías no isotérmicas	170
4.6.2 Inicio de la interacción $Y_2O_3-C-Cl_2$	174
4.6.3 Etapas de la reacción	175
4.6.3.1 Transición entre las <i>ETAPAS I y II</i>	178
4.6.3.2 Delimitación de las etapas	181
4.7 Carbocloración $Y_2O_3 - ETAPA I$	182
4.7.1 Definición de $\alpha_{Y_2O_3}$	183
4.7.2 Estequiometría de la reacción	184
(1) Balances de masa	185
(2) Cálculos termodinámicos	188
4.7.3 Discusión Estequiometría <i>ETAPA I</i>	189
4.7.4 Determinación de $\alpha_{Y_2O_3}$	192
4.7.5 Efecto del contenido inicial de carbón	192
4.7.6 Análisis morfológico de la evolución de las partículas sólidas	194
4.7.6.1 Partículas de Y_2O_3	195
4.7.6.2 Partículas de Carbón	199
4.7.7 Efecto del caudal total $Ar-Cl_2$	201
4.7.8 Transferencia de masa a través de los poros de la muestra	203
4.7.9 Efecto de la presión parcial de cloro	205
4.7.10 Efecto de la Temperatura – Energía de Activación	206
4.8 Carbocloración $Y_2O_3 - ETAPAS II y III$ (formación YCl_3)	210
4.8.1 Definición de α_{YOCl}	212
4.8.2 Estequiometría de la <i>reacción global</i> de carbocloración	213
(1) Balances de masa	214
(2) Cálculos termodinámicos	215
4.8.3 Discusión Estequiometría de la <i>reacción global</i> de carbocloración	217

4.8.4 Estequiometría de las <i>ETAPAS II y III</i>	219
4.8.5 Efecto del contenido inicial de carbón	220
4.8.6 Análisis Morfológico de la evolución de las partículas sólidas	223
4.8.6.1 Partículas de YOCl	224
4.8.6.2 Partículas de Carbón	227
4.8.7 Transferencia de masa en la fase gaseosa	228
4.8.7.1 <i>ETAPA II</i>	229
4.8.7.2 <i>ETAPA III</i>	231
4.8.7.3 Discusión Resultados Transferencia de masa en la fase gaseosa	233
4.8.8 Efecto de la masa inicial	234
4.8.9 Efecto de la Temperatura	236
4.9 Conclusiones Carbocloración de Y_2O_3	237
Anexo 4.1 Diagramas de estabilidad de fases	240
Anexo 4.2 Termogravimetrías isotérmicas completas de la interacción C-Cl ₂	240
Anexo 4.3 Análisis Térmico por DTA/TG de $YCl_3 \cdot xH_2O$	241
Anexo 4.4 Determinación de $\alpha_{Y_2O_3}$ en función del cambio de masa medido por la balanza para la estequiometría de la Ecuación 4.10	243
Anexo 4.5 Determinación de $\alpha_{Y_2O_3}$ en función del cambio de masa medido por la balanza para la estequiometría de la Ecuación 4.11	245
Anexo 4.6 Determinación de $\Delta m/m_{0Y_2O_3}$ y $C_{cons}/m_{0Y_2O_3}$ si la reacción de la <i>ETAPA I</i> progresa de acuerdo al equilibrio termodinámico	246
Anexo 4.7 Cálculo para pasar de la velocidad de cambio de masa en <i>mg/s</i> a <i>molCl₂/s</i> para la <i>ETAPA I</i> de la carbocloración de YOCl	247
Anexo 4.8 Determinación de α_{YOCl} en función del cambio de masa medido por la balanza	248
Anexo 4.9 Determinación de $\Delta m/m_{0Y_2O_3}$ y $C_{cons}/m_{0Y_2O_3}$ si la <i>reacción global</i> de carbocloración progresa de acuerdo al equilibrio termodinámico	250
Anexo 4.10 Detalle del efecto del contenido inicial de carbón a 750 °C	252
Anexo 4.11 Efecto del contenido inicial de C a 750 °C (manteniendo constante la masa inicial de Y_2O_3)	253
Referencias	254

Capítulo 5: Evaporación de YCl_3

Introducción	257
5.1 Termogravimetría de la Evaporación	257
5.2 Efecto de la Temperatura	258
5.3 Efecto del contenido de carbón en la mezcla utilizada para sintetizar YCl_3	259
5.4 Modelo cinético de la evaporación	261
5.5 Determinación del Calor latente de vaporización (ΔH_{vap})	266
5.6 Determinación del Coeficiente de Difusión del $YCl_3(g)$ en Ar	268
5.7 Conclusiones	269
Anexo 5.1 Estimación del espesor de la capa límite fluidodinámica	270
Referencias	272

Capítulo 6: Cloración de Hematita - Aplicación del Modelo Cinético de Control Mixto

Introducción	273
6.1 Antecedentes	273
6.2 Procedimiento Experimental	274
6.3 Definición de la Ecuación de Velocidad y Grado de Conversión	275
6.4 Resultados	276
6.4.1 Análisis de la difusión gaseosa dentro de los espacios interpartículas: Dependencia del tamaño de muestra sobre la velocidad de reacción	276
6.4.2 Ecuaciones Cinéticas – Obtención de $G(\alpha)$	281
6.4.3 Efecto de la Temperatura sobre la velocidad de cloración	283
6.4.4 Influencia de la presión parcial de cloro	285
6.4.5 Microestructura de las partículas de hematita	288
6.4.6 Difusividad Efectiva del Cloro	289
6.5 Discusión de los Resultados	289
6.5.1 Modelo de Reacción	290
6.6 Conclusiones	296
Anexo 6.1. Procedimiento Experimental para determinar el orden aparente de reacción respecto a la presión parcial de cloro	297
Anexo 6.2 Ajuste de las curvas de conversión con el $g(\alpha)$ correspondiente al modelo de esfera contráctil	299
Referencias	300

Capítulo 7: Reducción de Hematita analizada por Espectroscopía Mössbauer y Difracción de rayos X

Introducción	301
7.1 Antecedentes	301
7.2 Materiales y Métodos	303
7.2.1 Técnicas de Caracterización	303
7.2.2 Materiales	303
7.2.3 Procedimiento de la reducción	304
7.3 Manejo de los datos	304
7.4 Resultados y Discusión	305
7.4.1 Reducción a 320 °C	305
7.4.2 Curva de Calibración	308
7.4.3 Efecto de la Temperatura	309
7.5 Conclusiones	312
Referencias	313

Capítulo 8: Uso de Cromatografía Gaseosa para análisis cinético – Descomposición Térmica de CaCO_3

Introducción	315
8.1 Antecedentes	316
8.1.1 Uso de la cromatografía para el análisis cinético de reacciones de descomposición térmica	316
8.1.2 Descomposición térmica de CaCO_3	317
8.2 Experimental	318
8.2.1 Materiales	318
8.2.2 Sistema Experimental	319
8.2.3 Procedimiento de las descomposiciones térmicas	321
8.3 Definición de α	322
Método Cromatográfico	322
Método Gravimétrico	323
8.4 Método Cromatográfico para evaluar la cinética de la reacción	324
8.5 Comparación entre el método gravimétrico y el cromatográfico	326
8.6 Cinética de reacción analizada por el método cromatográfico	327
8.6.1 Evolución del sólido	327
8.6.2 Influencia del caudal de N_2	330
8.6.3 Efecto del tamaño de muestra	330
8.6.4 Efecto de la Temperatura	334
8.7 Conclusiones	337
Anexo 8.1 Efecto de la Temperatura para 30 y 40 mg de masa inicial de CaCO_3	338
Referencias	339
Conclusiones Generales	343
Lista de Símbolos y Siglas	347
Agradecimientos	351
Lista de publicaciones	355