



ESTUDIO DE LA COMPOSICIÓN DE UNA FASE GASEOSA POR FTIR. CLORACIÓN DE MoO_3 EN PRESENCIA DE CARBÓN DE SUCROSA.

Cristina Guibaldo^{(1)*}, Federico Pomiro⁽¹⁾, Gerogina De Micco^(1,2) y Ana Bohé^(1,2,3)

⁽¹⁾ Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁽²⁾ Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Argentina.

⁽³⁾ Universidad Nacional de Comahue, Centro Regional Universitario Bariloche, S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina.

*Correo electrónico: crisguibaldo@cab.cnea.gov.ar

RESUMEN

Muchos sistemas describen la reacción de carbocloración de materiales de importancia industrial mediante técnicas gravimétricas y termogravimétricas. Estos estudios se focalizan en la reacción global basándose en la identificación de los productos condensados, los cálculos termodinámicos y el cambio de masa generado durante la reacción [1]. En un proceso de carbocloración, la composición de la fase gaseosa es compleja, pudiendo contener CO , CO_2 , y COCl_2 además de cloruros y/u oxiclорuros del metal estudiado [2]. En el presente estudio se desarrolló un sistema que permite estudiar una reacción de carbocloración siguiendo la formación de productos gaseosos del carbono por espectroscopía de IR.

Tomar un espectro de IR requiere tiempos cortos de medición. Esto puede usarse para medir los cambios en la concentración y en el tipo de gases generados por la reacción química con respecto al tiempo [3]. En este trabajo se describe dicho sistema, se verifica la reproducibilidad del método de medición y se estima el error en el cálculo del grado de avance de la reacción. Ojeda et. al. [4] estudiaron la cloración del MoO_3 en presencia de carbón black y propusieron la formación de MoO_2Cl_2 y CO_2 como productos de la reacción, y la formación del intermediario radical Cl^* por interacción entre el cloro y el carbón. Nuestros resultados obtenidos por FTIR y técnicas complementarias indicaron que la carbocloración del MoO_3 en presencia de carbón de sucrosa, no sólo ocurre con la formación del oxiclорuro y CO_2 , también fueron detectados CO y HClO . Los resultados demostraron la formación de un intermediario entre el $\text{Cl}_2(\text{g})$ y el carbón superficial, constituyendo la etapa determinante de la velocidad de reacción. Si bien dicho intermediario aun no pudo ser caracterizado experimentalmente, podría ser un radical cloro o un complejo activado entre la superficie del carbón clorado y el óxido.

ABSTRACT

Chlorination and carboclorination studies available in the literature were conducted using gravimetric and thermogravimetric techniques. These studies were focused on the overall reaction through analysis of the condensed reaction products, thermodynamic calculations and mass change generated during the reaction [1]. The composition of the gaseous phase in a carboclorination process is complex; CO , CO_2 , and COCl_2 gases can be formed as well as metal chlorides and/or oxychlorides [2]. In this study, the carboclorination reaction of MoO_3 was studied by IR spectroscopy. This technique allows online detection of gases generated during the reaction.

The analysis by FTIR offers short measurement times. It can therefore be used to measure the changes over time of the gases and their concentration generated in chemical reactions [3]. In this work, reproducibility of the method was verified and the error in the calculated reaction degree was estimated. The MoO_3

carbochlorination using black carbon was studied by Ojeda et.al. [4]. In their study, the formation of MoO₂Cl₂ and CO₂ as reaction products was assumed, and a reaction intermediate formed by the interaction between chlorine and carbon was proposed. Our results obtained by FTIR and other complementary techniques indicate that MoO₃ carbochlorination with sucrose carbon proceeds not only with formation of CO₂, also CO and HClO were detected. Results confirmed the formation of a reaction intermediate, which is the controlling step of the reaction rate. Even though it could not be characterized experimentally yet, it could be a chlorine radical or an activated complex between chlorinated carbon and oxide.

REFERENCIAS

1. S. Sarkar, P. Kr. Das. "Non-isothermal oxidation kinetics of single- and multi-walled carbon nanotubes up to 1273 K in ambient", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 107 (2012), p. 1093–1103.
2. L. Niu, T. Zhang, P. Ni, G. Lü, K. Ouyang. "Fluidized-bed chlorination thermodynamics and kinetics of Kenya natural rutile ore", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 23(2013), p. 3448-3455.
3. I. Mincu, M. Hillebrand, A. Allouche, M. Cossu, P. Verlaque, J.P. Aycard, J. Pourcin. "Photolysis of the dichlorocyclobutenedione in rare gas at 10 K. Infrared spectral analysis and ab initio calculations of vibrational frequencies. First identification of two new species (dichloro-substituted bisketene and dichloropropadienone). Kinetics and reaction mechanism". Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, N. 40 (1996), p. 16045-16052
4. M.W.Ojeda, J.B. Rivarola, O.D. Quiroga. "Study on chlorination of molybdenum trioxide mixed with carbon black". Minerals Ingeneering, Vol. 15 (2002), p. 585-591.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T19

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (póster)