

Estudio de la composición de una fase gaseosa por FTIR. Cloración de MoO₃ en presencia de carbón de fructosa

Study of composition of gaseous phase by FTIR. MoO₃ chlorination in presence of sucrose carbon

Cristina Guibaldo¹, Federico Pomiro¹,
Georgina De Micco^{1,2}, Ana Bohé^{1,2,3}

¹ Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche, Río Negro, Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET, Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.

³ Universidad Nacional de Comahue, Centro Regional Universitario Bariloche, Bariloche, Río Negro, Argentina.

e-mail: 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. En un proceso de carbocloración, la composición de la fase gaseosa es compleja, pudiendo contener CO, CO₂, y COCl₂ además de cloruros y/u oxiclорuros del metal estudiado. 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. Nuestros resultados indicaron que la carbocloración del MoO₃ en presencia de carbón de sucrosa, no sólo ocurre con la formación del oxiclорuro y CO₂, también fueron detectados CO y HClO. Los resultados demostraron la formación de un intermediario entre el Cl₂(g) y el carbón superficial, constituyendo la etapa determinante de la velocidad de reacción.

Palabras clave: Óxido de Molibdeno, Cloración, FTIR, Carbón de Sucrosa.

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. The composition of the gaseous phase in a carboclorination process is complex; CO, CO₂, and COCl₂ gases can be formed as well as metal chlorides and/or oxychlorides. In this study, the carboclorination reaction of MoO₃ was studied by IR spectroscopy. This technique allows online detection of gases generated during the reaction. The results obtained by FTIR and other complementary techniques indicated that MoO₃ carboclorination with sucrose carbon proceeds not only with formation of CO₂, also CO and HClO were detected. Results proved the formation of a reaction intermediate between Cl₂ and carbon surface.

Keywords: Molybdenum Oxide, Chlorination, FTIR, Sucrose Carbon.

1. INTRODUCCIÓN

Tomar un espectro de IR requiere tiempos cortos de medición, lo cual permite asumir que, dado un flujo de gas a través de una celda, cada medición corresponde a la composición instantánea del gas contenido en la celda en ese momento. Esto puede usarse para medir en el tiempo los cambios en la concentración y en el tipo de gases generados por la reacción química [1].

Ojeda y sus colaboradores [2] estudiaron la cloración del MoO₃ en presencia de carbón black y propusieron la formación de MoO₂Cl₂ y CO₂ como productos de la reacción, y la formación del intermediario Cl* entre el cloro y el carbón. Djona et. al. [3] reportaron los mismos productos para la reacción del MoO₃ con una mezcla de Cl₂(g) y CO(g) y determinaron una energía de activación en control mixto.

En este trabajo se describe un sistema que permite estudiar una reacción de carbocloración siguiendo la formación de productos gaseosos del carbono por espectroscopía de IR. Se presenta el diseño de la celda que evita la formación de zonas estancas, se analiza el tiempo y tipo de respuesta de la celda ante cambios en la concentración de ingreso y se presentan algunos resultados del estudio de la reacción de carbocloración del MoO_3 realizado aplicando este sistema de medición.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Como reactivos sólidos se usaron MoO_3 en polvo 99,9% de pureza (Sigma-Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, MI) y carbón de sucrosa obtenida por pirólisis de sucrosa (Fluka Chemical AG, St. Louis, MO) en atmósfera inerte a 980°C durante 48 hs, la presencia de grupos OH en el carbón de sucrosa fue identificada por su banda IR en $3584,5\text{ cm}^{-1}$. Los gases empleados fueron Ar 99,99 % de pureza (Linde, Neuquen, Argentina), Cl_2 99,8 % de pureza (PRAXAIR, Rosario, Argentina), N_2 99,99% de pureza (Linde, Neuquén, Argentina) y CO_2 99,991 % de pureza (Air Products).

Los espectros IR fueron colectados en un rango de 4000 a 625 cm^{-1} con un FTIR Perkin Elmer Spectrum 400 equipado con un detector DTGS. La resolución fue de 2 cm^{-1} . Las áreas de banda sobre los espectros IR se calcularon por integración de absorbancias entre la línea de la señal experimental y la línea base.

La celda de gases se construyó en vidrio y consiste en un tubo cilíndrico en cuyos extremos se soldó otro tubo de vidrio externo y concéntrico (tipo camisa) al cual se conectaron los tubos de ingreso y egreso del gas. De este modo el gas entra y sale por las caras transversales al tubo. En los extremos de la celda se adherieron roscas de bronce que permiten sellar a través de un o ring y colocar ventanas de NaCl transparentes al infrarrojo en el rango de medición. La Figura 1 muestra los detalles. El paso óptico es de 100 mm de longitud.

El sistema experimental para el estudio de la reacción química consiste en un reactor de cuarzo dispuesto horizontalmente en un horno eléctrico, dentro del cual se coloca un crisol de cuarzo con la muestra. La entrada del reactor está conectada a la línea de gases y la salida a la celda de gases de IR, entre el reactor y la celda se coloca un refrigerante para evitar que los productos que condensan a temperatura ambiente lleguen a la celda y una válvula para desviar el flujo a la purga.

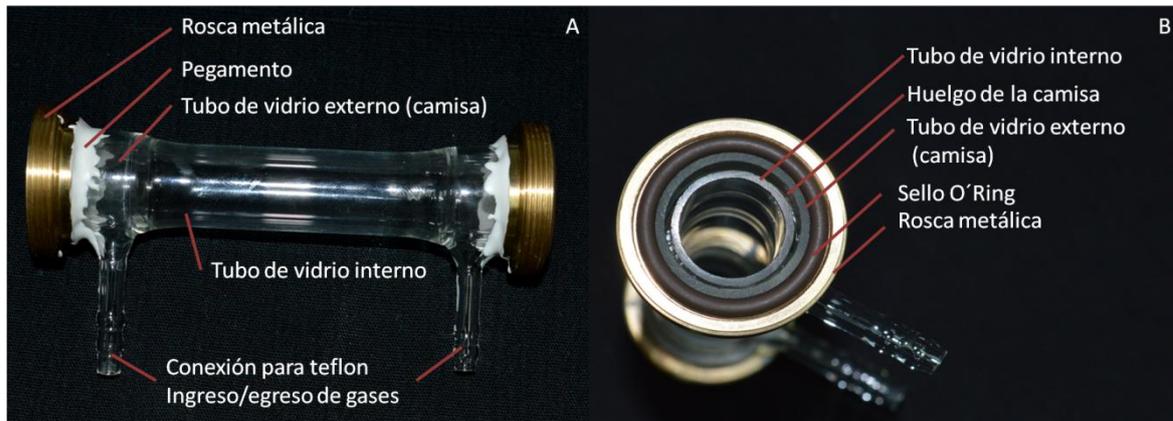


Figura 1: Celda de gases.

Para el estudio de estanquidad de la celda se usó la banda en $3750\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ del CO_2 y para el estudio de la reacción química se usó la banda en $2400\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$.

Para el estudio de flujo de gases en la celda, el caudal de Ar se controló con un caudalímetro térmico Brooks Delta II y se mantuvo en flujo constante. Mientras que el CO_2 fue conmutado (switch) con N_2 desde un controlador másico Thermax 400. Ambas líneas se combinaron antes de ingresar a la celda de gases. La línea no se presurizó, por lo cual, la presión de los gases dentro del sistema se considera constante y atmosférica.

Durante la reacción química la composición de la fase gaseosa puede ir cambiando, por lo que en general

la densidad no será constante en el tiempo, es decir $\frac{\partial \rho}{\partial t} \neq 0$. Lo mismo ocurre en el instante en que se conmutan N_2 y CO_2 en la línea de gas que ingresa a la celda, el sistema es transitorio hasta que el N_2 es

completamente barrido y la mezcla sólo contiene Ar y CO₂.

Para un paso óptico l , la absorbancia integrada A_i en un rango de frecuencia Δ que contiene una banda IR fundamental está definida, según la ley de Beer-Lambert, como:

$$A_i = \int_{\Delta} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu = \varepsilon_i c_i l \quad (1)$$

El área integrada de la banda de absorción de la especie i es una medida del número de moles de la especie i en el instante t que se toma el espectro.

Una celda termostatzada se empleó para la caracterización de los productos de reacción. Los reactivos sólidos se colocaron directamente en la celda y se purgó con Ar. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se inyectó Cl₂. Esta celda no es apropiada para el estudio cinético.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio de la celda de gases IR

Se realizó un estudio de flujo en la celda de gases para determinar las condiciones en las cuales es posible asegurar que la concentración medida en la celda corresponde a la concentración en el reactor, y el tiempo de respuesta ante cambios de dicha concentración. Para ello se realizaron mediciones alimentando a la celda con diferentes mezclas N₂/CO₂ y diferentes flujos y se analizó la presencia o no de estanqueidad en la celda.

Se seleccionó un volumen de control de geometría cilíndrica sobre la celda de gases. Este volumen de control es consistente con la medición instrumental in situ ya que el haz de luz del espectrómetro atraviesa el cilindro a través de sus caras planas y es una medida instantánea de la mezcla dentro de la celda.

Se analizó la compresibilidad de la mezcla de gases mediante el número adimensional de Mach (Ma), calculado para y_{CO_2} de 0 a 1 y caudales de 2, 4 y 6 L.h⁻¹. Como se trabajó a temperatura y presión atmosféricas, se puede considerar una mezcla homogénea de gases perfectos. Por lo cual, el coeficiente termodinámico de la mezcla γ_{mix} en la etapa transitoria se calculó de acuerdo a la ley de Dalton según la ecuación (2):

$$\gamma_{mix} = y_{Ar} \cdot \gamma_{Ar} + y_{CO_2} \cdot \gamma_{CO_2} + (1 - y_{Ar} - y_{CO_2}) \cdot \gamma_{N_2} \quad (2)$$

Donde la fracción molar del Ar permanece constante, mientras las fracciones molares del N₂ y el CO₂ varían inversamente.

Se obtuvo $Ma \leq 0,30$ en todas las condiciones analizadas, lo cual permite considerar que se trabajó con un flujo no compresible.

El desarrollo del teorema de transporte de Reynolds aplicado a la conservación de la masa [4] resultó en una ecuación diferencial cuya solución se muestra en la ecuación (3):

$$\rho(t)_{VC} = \rho_1 + (\rho_0 - \rho_1) \cdot e^{-\frac{Q}{V}(t-t_c)} \quad (3)$$

Donde ρ es la densidad, t_c es un tiempo de referencia, Q el caudal y V es el volumen de control. Para tiempo $t=0$ la densidad del volumen de control será la correspondiente a la mezcla binaria Ar/N₂ (ρ_0). Para tiempos muy largos, la densidad será debida a la mezcla Ar/CO₂ (ρ_1).

En función a la ley de los gases ideales se calculó la variación de la densidad de la mezcla de gases respecto a la fracción molar de CO₂ y se observó una relación lineal, Figura 2.

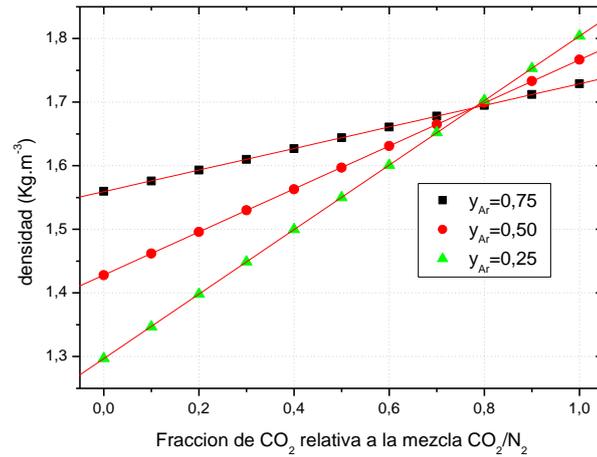


Figura 2: Relación lineal de la densidad de la mezcla de gases respecto a la fracción molar de CO_2 .

Por lo cual, es posible relacionar la densidad de la mezcla con la señal instrumental de modo que:

$$\rho \propto y_{\text{CO}_2} \propto A = -\log T \quad (4)$$

Donde A es la absorbancia y T es la transmitancia. La Figura 3 muestra espectros sucesivos tomados cada 15 segundos del flujo de gases en estado transitorio con caudal de 4 L.h^{-1} , donde la fracción molar de CO_2 cambió de 0 a 0,25.

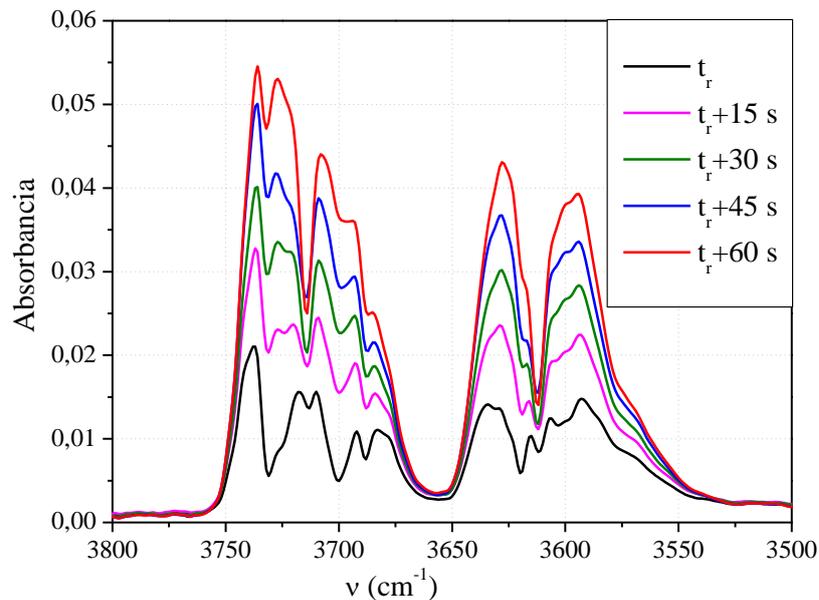


Figura 3: Espectros IR medidos cada 15 segundos del flujo de gases en estado transitorio. Variación de la fracción molar de CO_2 de 0 a 0,25 y caudal de 4 L.h^{-1} . t_r es un tiempo de referencia.

De este modo, la ecuación (3) se conserva al expresarla como:

$$A(t) = a_1 + a_2 \cdot e^{-(a_3 \cdot t + a_4)} \quad (5)$$

Donde $A(t)$ es la absorbancia en función del tiempo y a_i son constantes.

En la Figura 4 se muestran las absorbancias integradas en función del tiempo para diferentes transiciones de y_{CO_2} junto con el ajuste de la ecuación (5).

El modelo propuesto para el ajuste de los datos experimentales es bueno. La constante a_1 debiera se-

proporcional a la densidad de la mezcla Ar/N₂, sin embargo ambos gases no absorben en el rango IR, por lo cual a_1 es cero. La constante a_2 es proporcional a la densidad de la mezcla Ar/CO₂ (cuando el N₂ ha sido evacuado completamente). La transición de a_1 a a_2 corresponde a la etapa no estacionaria, es decir, al lapso de tiempo que demora el sistema en reemplazar todo el volumen de Ar/N₂ en la celda por Ar/CO₂. Las constantes a_3 y a_4 incluyen el centro de inflexión de la curva y el Δt de transición.

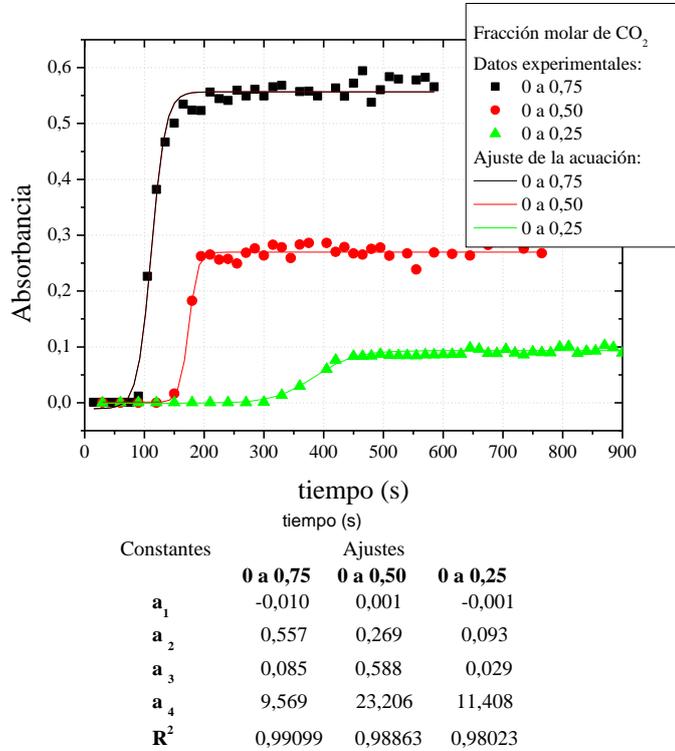


Figura 4: Absorbancia integrada en función del tiempo para diferentes transiciones de y_{CO_2} junto con el ajuste de la ecuación (5). Caudal: 4 L.h⁻¹.

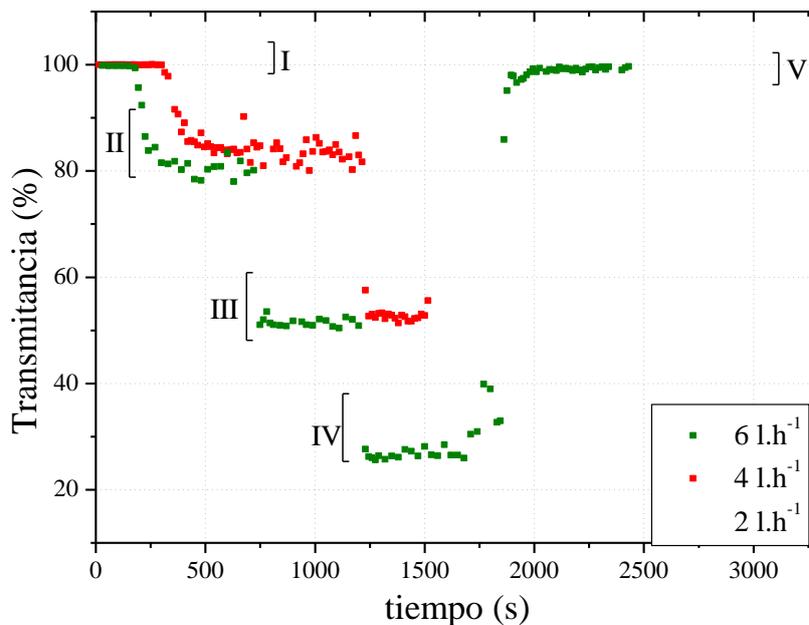


Figura 5: Absorbancias integradas para diferentes caudales y transiciones de fracción molar de CO₂: 0→0,25; 0,25→0,50; 0,50→0,75; y 0,75→0.

La Figura 5 muestra las absorbancias integradas en diferentes transiciones de y_{CO_2} para caudales de 2, 4 y 6 $L.h^{-1}$. Las mesetas para la curva de 2 $L.h^{-1}$ en todos los casos presentan una señal más alta que las respectivas mesetas de 4 y 6 $L.h^{-1}$, mientras que las diferencias entre estas últimas no son apreciables. Por lo tanto, hay zonas de estancamiento o de recirculación cuando se trabaja con caudales bajos, 2 $L.h^{-1}$. Sin embargo, no se apreció de estancamiento en el camino óptico cuando se trabajó con caudal de 6 $L.h^{-1}$.

3.2 Estudio de la fase gaseosa de los productos de la carbocloración de MoO_3

La celda de gases, cuya evaluación se discutió en el punto 3.1, se empleó para el estudio de la fase gaseosa de los productos de la reacción de cloración del MoO_3 en presencia de carbón de sucrosa. Los resultados obtenidos permitieron estudiar la cinética de la reacción siguiendo la tasa de formación de productos gaseosos [5].

Se determinó que la temperatura de inicio de la reacción aproximadamente en 325°C con formación de CO (que reacciona con Cl_2 y forma $COCl_2$) y en 350 °C con formación de CO_2 .

Es bien conocida la formación de MoO_2Cl_2 como producto de la reacción [5,6]. Nuestros resultados confirmaron también la formación de CO, CO_2 , HCl y HClO; y un experimento realizado en la celda termostatazada a 400 °C demostró que $COCl_2$ (fosgeno) y CCl_4 son productos secundarios, los cuales se forman en el camino entre el sitio de la reacción y la celda de medición usada para el estudio cinético. La Figura 6 muestra el espectro IR obtenido del experimento realizado en la celda termostatazada. La ampliación del espectro muestra dos bandas entre 1020 y 934 cm^{-1} , con máximos en 1044,5 y 970,5 cm^{-1} . Estas bandas corresponden a las vibraciones simétrica y antisimétrica respectivamente del stretching O-Mo-O [6]. Estas señales se corresponden con el espectro reportado para el MoO_2Cl_2 [7,8].

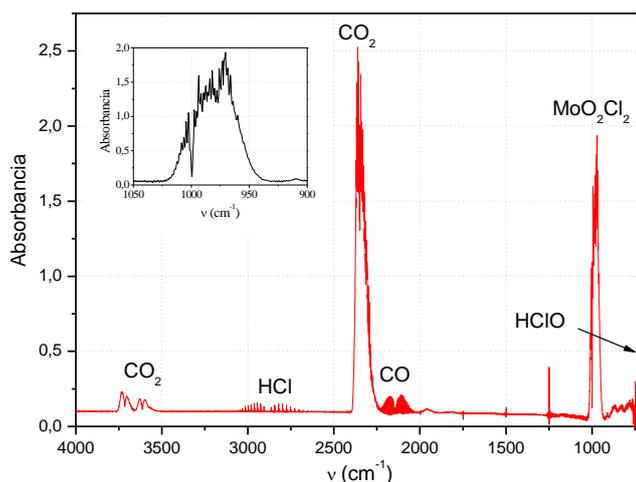
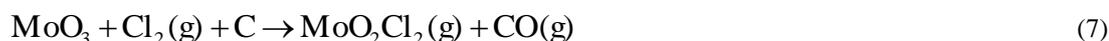


Figura 6: Espectro IR de la carbocloración de MoO_3 in situ. Arriba y a la izquierda se inserta una ampliación de la señal del MoO_2Cl_2 gaseoso.

La presencia de HClO puede entenderse por la presencia de grupos OH en el carbón. El HCl tiene origen en dos procesos: sustitución del H presente en el carbón [9] y reacción del Cl_2 con el agua de hidratación del NaCl de las ventanas de la celda de gases. El fosgeno se forma por reacción fotoquímica del Cl_2 con CO, incluso a temperatura ambiente [10].

En función a los resultados obtenidos, se pudo inferir en que la carbocloración del MoO_3 ocurre por dos caminos, con formación de CO_2 y de CO:



Se observó que el avance temporal del grado de formación (ζ) de CO y CO_2 es similar. Lo cual, sumado a la cuantificación del CO_2 , permitió calcular el grado de avance de reacción (α) como una función del tiempo (ζ y α se definen en la referencia [5]):

$$\alpha_{\text{MoO}_3}(t) = \alpha_{\text{MoO}_3\text{final}} \cdot \zeta_{\text{CO}_2}(t) \quad (8)$$

A partir de esta relación, se calculó la energía de activación de acuerdo al método de Flynn y se distinguieron dos regímenes cinéticos diferentes.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema que permite estudiar una reacción de carbocloración siguiendo la formación de productos gaseosos del carbono por espectroscopía de IR. Se diseñó una celda de gases, se analizó el flujo de gases a través de la misma y se determinó la ausencia de zonas estancas en el paso óptico para un caudal de 6 L.h⁻¹.

Dicho sistema se usó para el estudio de la carbocloración del MoO₃, el cual reveló la presencia de CO, CO₂, CCl₄, HCl, HClO y COCl₂ como productos de la reacción. Se determinó que el COCl₂ y el CCl₄ son productos secundarios y el HCl se forma principalmente por reacción de sustitución del H presente en el carbón.

Se establecieron los cálculos requeridos para obtener la función del grado de avance de la reacción dependiente del tiempo. Dicha función resultó necesaria para el estudio cinético de la reacción.

Los resultados [5] demostraron la formación de un intermediario entre el Cl₂(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.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT PICT-2012-2475) por el financiamiento de este trabajo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MINCU, I., HILLEBRAND, M., ALLOUCHE, A., *et al.*, "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*, v. 100, n. 40, pp. 16045-16052, Jul. 1996.
- [2] OJEDA, M.W., RIVAROLA, J.B., QUIROGA, O.D., "Study on chlorination of molybdenum trioxide mixed with carbon black", *Minerals Ingeneering*, v. 15, pp. 585-591, Jun. 2002.
- [3] DJONA, M., ALLAIN, E., GABALLAH, I., "Kinetic of chlorination and carboclorination of molybdenum trioxide", *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 26B, pp. 703-710, Ago. 1995.
- [4] WHITE, F.M., *Fluid Mechanics*, WCB Mc Graw-Hill. 1998.
- [5] GUIBALDO, C.G., POMIRO, F., DE MICCO, G., *et al.*, "Infrared study of the carboclorination of MoO₃ with gaseous chlorine below 703 K", *Thermochimica Acta*, v. 627, pp. 9-19, Feb. 2016.
- [6] BARRACLOUGH, C.G., STALS, J., "Spectral and structural studies of some group VIA dioxydihalides", *Australian Journal of Chemistry*, v. 19, pp. 741-750, Oct. 1965.
- [7] THOMASSEN, H., HEDBERG, K., "Molecular structures of gaseous dichloro- and dibromo(dioxo)molybdenum(VI). Are the Mo=O bond distances and the O=Mo=O bond angles similar?", *Journal of Molecular Structure*, v. 273, pp. 197-206, mar. 1992
- [8] BEATTIE, I.R., LIVINGSTON, K.M.S., REYNOLDS, D.J., *et al.*, "Vibrational spectra of some oxides halides of the transition elements with particular reference to gas-phase and single-crystal Raman spectroscopy", *Journal of Chemical Society*, v. A, pp. 1210-1216, Jun. 1970.
- [9] GONZÁLEZ, J., RUIZ, M. D.C., BOHÉ, A.E., *et al.*, "Oxidation of carbon in the presence of chlorine", *Carbon*, v. 37, pp. 1979-1988, Feb. 1999.
- [10] SCHNÖCKEL, H., EBERLEIN, R.A., PLITT, H.S., "Infrared spectra of matrix isolated ClCO and ab initio calculation", *The Journal of Chemical Physics*, v. 97, n. 4, pp. 4-7, Jul. 1992.