

# ESTUDIO CINÉTICO-QUÍMICO DE LA CARBOCLORACIÓN DE $V_2O_5$ CON VAPOR DE $CCl_4$

Gonzalez, J. A.<sup>1</sup>; Brocchi, E. De A.<sup>2</sup>; Jena, P. K.<sup>2</sup> y Ruiz, M. Del C.<sup>1</sup>

1-Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI)

CONICET-UNSL. CC 290-5700-San Luis, Argentina

[jgonza@unsl.edu.ar](mailto:jgonza@unsl.edu.ar); [mrui@unsl.edu.ar](mailto:mrui@unsl.edu.ar)

2-Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontificia Universidade Católica do

Rio de Janeiro, Caixa Postal 38008, Gávea, Rio de Janeiro-RJ

CEP 22453-900, Brasil

[ebrocchi@dcm.puc-rio.br](mailto:ebrocchi@dcm.puc-rio.br); [deenoo@satyam.net.in](mailto:deenoo@satyam.net.in)

El estudio cinético-químico de la carbocloración de  $V_2O_5$  puro, usando vapor de  $CCl_4$  como agente clorante y  $N_2$  como gas de arrastre, ha sido investigado en el rango de temperaturas de 553 a 788 K. Se estudió el efecto de las variables: tiempo de reacción, presión parcial de  $CCl_4$ , flujo volumétrico total y tamaño de partícula. Los ensayos fueron realizados en un reactor tubular de cuarzo con lecho fijo horizontal y el avance de la reacción se siguió mediante la medición de la variación de masa del  $V_2O_5$ . Se utilizó en todos los ensayos una masa inicial de aproximadamente 500 mg. Los resultados experimentales permitieron observar dos mecanismos de reacción, uno a baja temperatura y otro a alta temperatura, coincidiendo el cambio de mecanismo con la temperatura de descomposición del  $CCl_4$ . El tratamiento de los datos cinéticos de la cloración del  $V_2O_5$  con vapor de  $CCl_4$  diluido en  $N_2$  mostró que se ajustan con un modelo topoquímico, en todos los casos estudiados. Se observó que la velocidad de reacción se incrementa con un aumento en la superficie de reacción, presión parcial de  $CCl_4$  y temperatura de reacción. La energía de activación correspondiente al rango de baja temperatura (553-643K) es mayor que la correspondiente al rango de alta temperatura (683-788K), 38,9 kJ/mol y 11,5 kJ/mol, respectivamente. En base a los resultados cinéticos, dos mecanismos de reacción diferentes fueron propuestos. A bajas temperaturas el agente clorante es  $CCl_4$ , en tanto que a altas temperaturas es  $Cl + C$ .

**Palabras claves:** Cloración, Carbocloración, Pentóxido de vanadio

**Área Temática:** Pirometalurgia

## INTRODUCCION

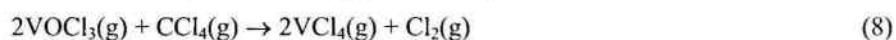
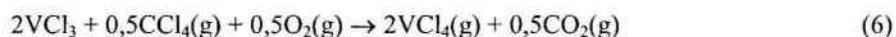
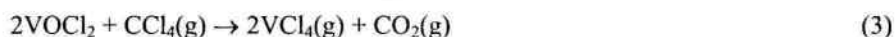
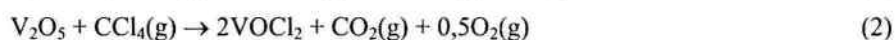
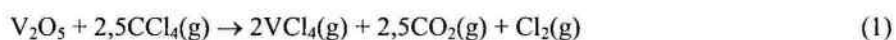
La metalurgia del cloro disfruta de un lugar prominente en la metalurgia extractiva de los metales refractarios en la actualidad. Los cloruros metálicos obtenidos a partir de sus óxidos, son el principal medio de obtención de metales refractarios, mediante la reducción del cloruro con otro metal, tal como magnesio o un no-metal como hidrógeno. Los cloruros de metales refractarios, son producidos a alta temperatura, generalmente en presencia de un agente reductor tal como carbono o monóxido de carbono. Termodinámica y cinéticamente es posible clorar los óxidos refractarios haciendo uso de vapor de tetracloruro de carbono a una temperatura menor que usando gas cloro y carbón. Los autores [Jena et al, 1991-2001; Ruiz, 1994] han llevado a cabo estudios extensivos sobre la cinética de cloración de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ , tanto a partir de sus óxidos puros como de los desechos de la industria del estaño.

En la totalidad de los casos donde se estudió la cinética de cloración de óxidos refractarios con vapor de  $\text{CCl}_4$  diluido con nitrógeno, se ha encontrado que dicha reacción es más rápida que la cloración con gas  $\text{Cl}_2$  en presencia de un agente reductor, como carbono o monóxido de carbono. Se observó también que, durante la cloración de óxidos refractarios usando vapor de  $\text{CCl}_4$ , se produce alrededor de 773K un cambio en el mecanismo de reacción, disminuyendo la velocidad de reacción. Esto es debido a la descomposición del  $\text{CCl}_4$  a esa temperatura, produciendo carbono y cloro elemental.

La presente investigación muestra un estudio de la cloración de pentóxido de vanadio con vapor de tetracloruro de carbono a baja temperatura. Fueron estudiados el efecto del tiempo, tamaño de partícula de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , temperatura y presión parcial de  $\text{CCl}_4$ . Sobre la base de los resultados cinéticos obtenidos, se han sugerido dos mecanismos de cloración para las temperaturas estudiadas.

## CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

El análisis termodinámico para las reacciones de cloración del  $\text{V}_2\text{O}_5$  con vapor de  $\text{CCl}_4$ , fue realizado usando el software HSC Chemistry for windows [HSC, 1993]. Las reacciones consideradas se detallan a continuación:



La Figura 1 indica que, si bien son factibles todas las reacciones de cloración del  $V_2O_5$  propuestas, las más favorecidas son aquellas que conducen a la formación de  $VCl_4(g)$  y  $CO_2(g)$  (Reacción 1). También se observa que a temperaturas próximas a 700 K, el  $CCl_4(g)$  (Reacción 9), descompone formando C y  $Cl_2$ . Esta reacción fue observada experimentalmente en este trabajo. La formación de fosgeno  $COCl_2$ , es otro producto normalmente encontrado en estos sistemas cuando hay presente gases como CO y  $Cl_2$ .

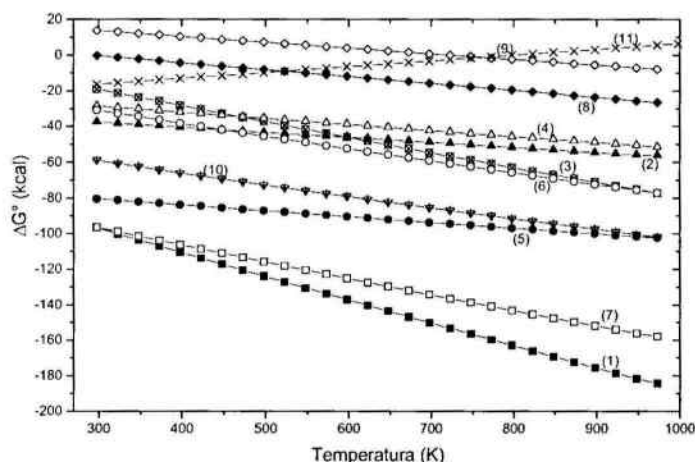


Figura 1 - Cambio de energía libre estándar en función de la temperatura

## EXPERIMENTAL

El equipamiento utilizado para los experimentos de cloración fue un reactor tubular horizontal fabricado en cuarzo, tal como se muestra en la Figura 2.

Se utilizaron como reactivos pentóxido de vanadio en polvo y tetracloruro de carbono líquido, ambos de calidad analítica. Como gas de arrastre se usó nitrógeno de 99,6 % de pureza. El  $CCl_4$  líquido se convirtió en  $CCl_4$  vapor por medio de un baño calefactor regulado a la temperatura deseada y fue arrastrado por el  $N_2$  mediante burbujeo. En cada experimento se usó 0,5 g de  $V_2O_5$  en polvo, con un tamaño de partícula definido. La muestra fue soportada en un crisol de alúmina, el cual se colocó dentro del reactor. El calentamiento se realizó mediante un horno eléctrico. La mezcla de vapor de  $CCl_4$  y  $N_2$  se introdujo al reactor durante un lapso determinado y en las condiciones pre-establecidas para el ensayo. Después de la cloración, el  $V_2O_5$  residual fue pesado, previo enfriamiento en desecador. De esta manera se llevaron a cabo estudios del efecto de tiempo, tamaño de partícula, temperatura de cloración y presión parcial de  $CCl_4$ .

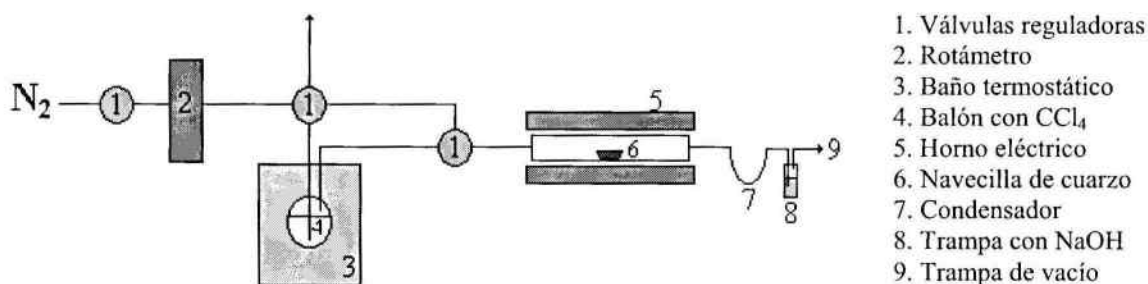


Figura 2 - Diagrama del aparato experimental

Previo a los estudios cinéticos, se realizaron ensayos en blanco, donde se determinó que la alúmina del crisol no reacciona con  $\text{CCl}_4$  en las condiciones de trabajo.

El cálculo de la presión de vapor, para cada experimento, fue realizado en base al consumo de  $\text{CCl}_4$ , y este fue estimado mediante pesada del  $\text{CCl}_4$  remanente, luego de cada experimento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los ensayos experimentales realizados mostraron que a partir de un flujo volumétrico total de 0,5 l/min, la velocidad de la reacción de cloración prácticamente no se ve afectada por la velocidad del gas. Por lo tanto los diferentes parámetros cinéticos fueron realizados usando un caudal de gas de 0,5 l/min.

*Efecto del tamaño de partícula:* La Fig. 3 muestra que la velocidad de cloración del  $\text{V}_2\text{O}_5$  aumenta al disminuir el tamaño de partícula. Ello puede ser atribuido a un aumento de la superficie del sólido disponible para el ataque del agente clorante, cuando el tamaño de partícula es menor. Establecida esta dependencia, se seleccionó para los demás ensayos un tamaño de partícula comprendido entre -80 +100 mesh.

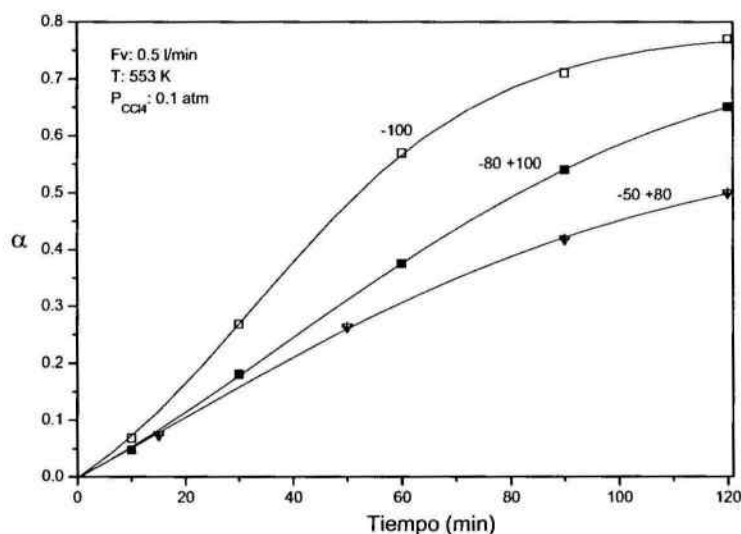


Figura 3 - Conversión del  $\text{V}_2\text{O}_5$  vs t a distintos tamaños de partícula

*Efecto de la temperatura:* Los resultados experimentales de la cloración con  $\text{V}_2\text{O}_5$  con vapor de  $\text{CCl}_4$  en el rango de temperatura comprendido entre 553 y 788 K, como así también los obtenidos a diferente presiones parciales de  $\text{CCl}_4$  y tamaños de partícula, responden a un modelo de esfera contráctil:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (11)$$

Donde “α” representa la fracción de óxido clorada.

La Figura 4, muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

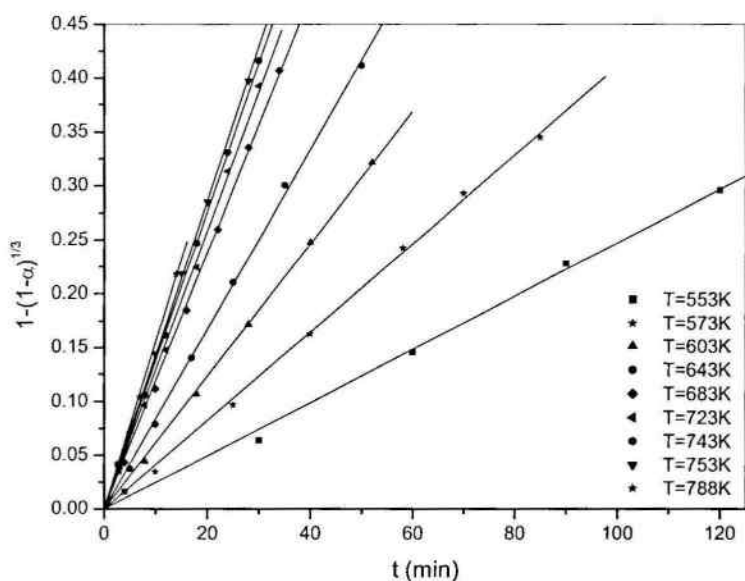


Figura 4 - Isothermas de cloración de  $V_2O_5$  con vapor de  $CCl_4$

En esta figura se observa que hay un incremento constante de la velocidad de reacción con la temperatura, y un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo de la ecuación (11).

El cálculo de la energía de activación aparente del sistema, en base a los resultados de la Figura 4, se muestra en la Figura 5, donde se observan dos regiones cinéticas en función de la temperatura, con las respectivas energías de activación aparentes de 38,9 y 11,5 kJ/mol para el rango de 553-643K y 683-788K, respectivamente.

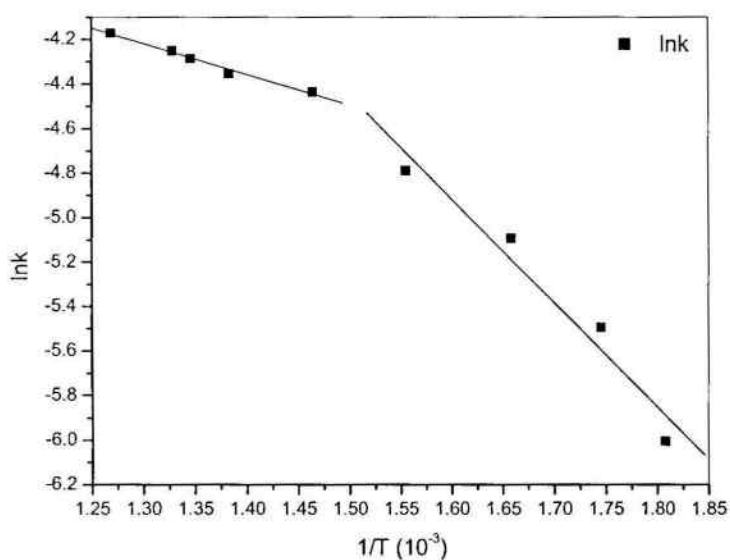


Figura 5 -  $\ln k$  vs  $1/T$

*Efecto de la Presión parcial de cloro en la zona de baja temperatura:* El estudio del efecto de la presión parcial de  $CCl_4$  se realizó a 553 K y presiones parciales de  $CCl_4$  comprendidas entre 0,1 y 0,6 atm. Los resultados experimentales y el ajuste obtenido con la ecuación del modelo de esfera contráctil están representados en la Figura 6.

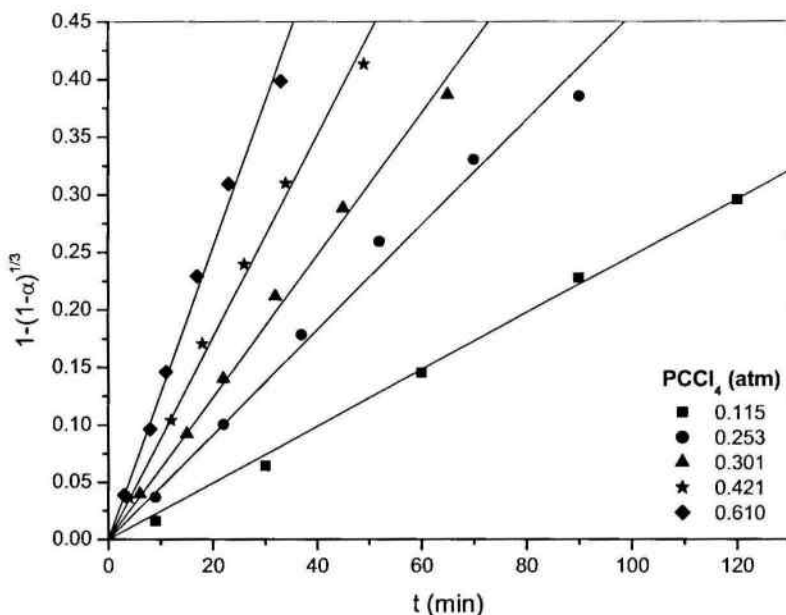


Figura 6 - Efecto de la presión parcial de cloro a 553 K

En la Figura 6, se observa un incremento de la velocidad de reacción con la presión parcial de  $\text{CCl}_4$ . En base a los resultados de esta figura, se realizó el cálculo del orden de reacción como se muestra en la Figura 7. Los resultados indican que el orden aparente de reacción, respecto al  $\text{CCl}_4$ , en la zona de baja temperatura es 1.

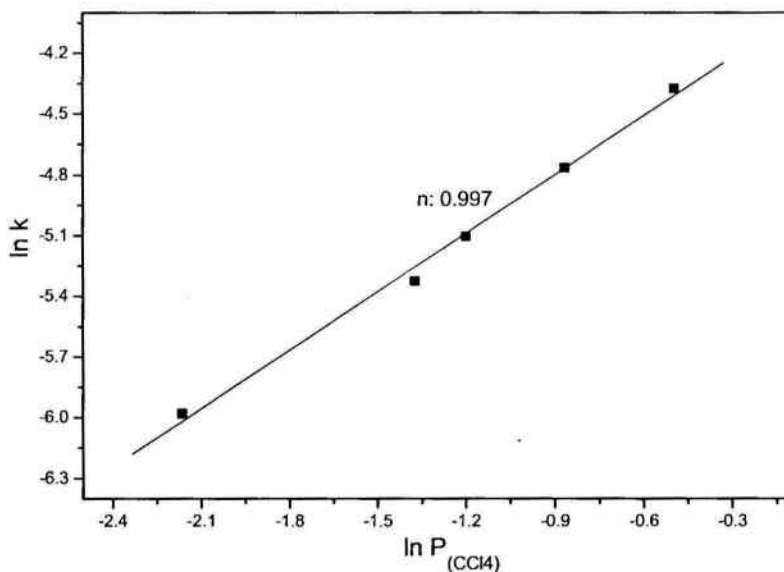


Figura 7 -  $\ln k$  vs  $\ln P_{\text{CCl}_4}$

*Efecto de la Presión parcial de cloro en la zona de alta temperatura:* En la zona de alta temperatura, 753K, el efecto de la presión parcial de  $\text{CCl}_4$  sobre la cloración de  $\text{V}_2\text{O}_5$  fue estudiada en el rango de 0,123 a 0,160 atm. Los resultados se muestran en la Figura 8.

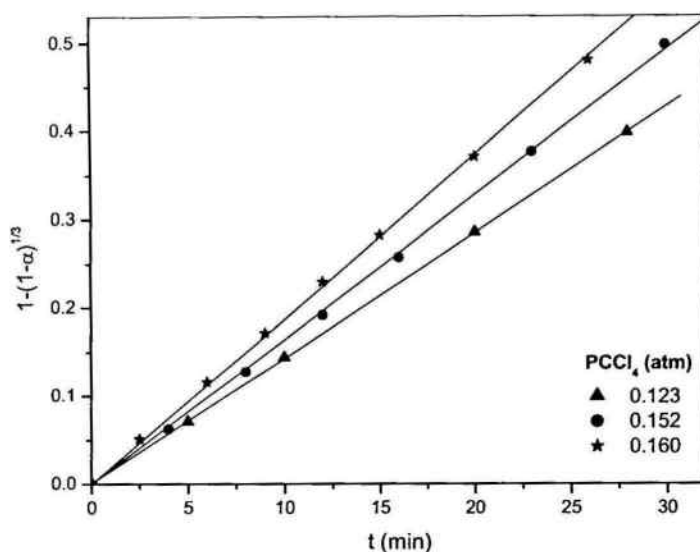


Figura 8 - Efecto de la presión parcial de  $\text{CCl}_4$  sobre la cloración de  $\text{V}_2\text{O}_5$  a 753 K

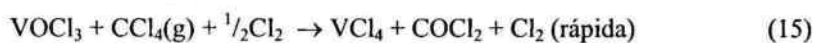
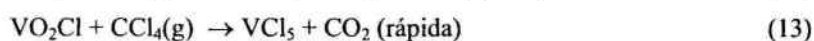
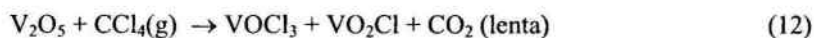
Se encontró que el orden de reacción aparente, para el rango de alta temperatura, también es próximo a uno.

### MECANISMO DE CLORACIÓN

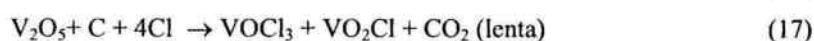
El análisis de los datos cinéticos de la cloración de pentóxido de vanadio con vapor de tetracloruro de carbono mezclado con nitrógeno, mostró que esta reacción responde a un modelo topoquímico de esfera contráctil, en todos los casos estudiados. La velocidad de cloración incrementa proporcionalmente con el área superficial del  $\text{V}_2\text{O}_5$ , de acuerdo al modelo topoquímico. A bajas y altas temperaturas, la velocidad de reacción es proporcional a la presión parcial de  $\text{CCl}_4$ . Sin embargo la energía de activación aparente en el rango de baja temperatura (553-643K) resultó mayor que para el rango de alta temperatura (683-788K), indicando la existencia de dos mecanismos distintos.

En base a los resultados cinéticos, dos mecanismos diferentes de reacción han sido propuestos.

1) Para el rango de baja temperatura:



2) Para el rango de alta temperatura:



El resto de las reacciones son las mismas debido a las ecuaciones (13), (14) and (15). La única diferencia entre ambos mecanismos es que a altas temperaturas, debido a la disociación del  $\text{CCl}_4$  en carbón y

cloro elemental son estos últimos que reaccionan con  $V_2O_5$ , y en la reacción de cloración a baja temperatura es el  $CCl_4$  el agente clorante.

Las reacciones (12), (16) y (17) son sugeridas como determinantes en la diferencia entre el mecanismo de reacción a baja y a alta temperatura. Los intermediarios propuestos, además de tener una buena correspondencia con los resultados cinéticos, son termodinámicamente factibles [HSC, 1993]. Si bien el vanadio en el  $VCl_5$  obtenido a partir de  $V_2O_5$  es pentavalente, este cloruro no es termodinámicamente estable, disociándose en  $VCl_4$  y cloro. En investigaciones de cloración usando cloruro de hidrógeno y vanadio presente en coke, cloro fue detectado en los gases efluentes [Davila, 1987], con lo que dicha información contribuye al mecanismo sugerido.

La reacción global resulta:



Termodinámicamente, el  $CCl_4$  debería disociarse completamente alrededor de 773K. El mecanismo sugerido muestra que esa temperatura es algo menor. Esto puede ser debido a un efecto catalítico del  $V_2O_5$  o de sus compuestos intermediarios.

## CONCLUSIONES

El pentóxido de vanadio puede ser efectivamente clorado por vapor de  $CCl_4$  a baja temperatura y baja presión parcial de  $CCl_4$ . Tal como ha sido observado en otros metales refractarios,  $V_2O_5$  puede ser clorado por  $CCl_4$  a mayor velocidad que con otros agentes clorante, aún por debajo de su temperatura de disociación (773K). En este caso, aproximadamente el 88% del  $V_2O_5$  es clorado a 753K en 30 minutos, usando una presión de  $PCCl_4$  de solo 0,15 atm..

La cloración de  $V_2O_5$  con vapor de  $CCl_4$  obedece a un modelo de reacción topoquímico en el rango de temperaturas comprendido entre 553 y 788K, con dos valores de energía de activación. Los resultados cinéticos permiten proponer dos mecanismos para la reacción de cloración, uno a baja y otro a alta temperatura.

## REFERENCIAS

- DAVILA ARMAS, C.E. and MONHEMIUS, A. J. - **Pyrometallurgy 87 Symp. Proc., Inst. Of Mining and Metall.**, London, 21-23, Sep. pp.285-304, 1987.
- HSC Chemistry for Windows, 93001-ORGT Version T.10 - **Outokumpu Research Oy Information Service**, Helsinki, Finland, 1993.
- JENA, P. K.; BROCCCHI, E. A. and GARCIA, R. I. - **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 28B, pp. 39-45, 1997.
- JENA, P. K.; BROCCCHI, E. A. and VILLELA, T. F. - **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 26B, pp.235-40, 1995.
- JENA, P. K.; BROCCCHI, E. A.; CARVALHO, M. P. A. - **Trans.Indian Inst. Met.**, vol. 53, N<sup>os</sup> 1-2, Feb.-Apr. pp. 41-48, 2000.
- JENA, P. K.; BROCCCHI, E. A.; VILLELA, T. F. and GAMEIRO, D. H. - **III South Hemisphere Congr. on Mineral Technology (proc.)**, São Lourenço, Brazil, Sept. 3-6, 1992.
- JENA, P. K.; BROCCCHI, E. A. and CARVALHO, M. P. A. - **Metall. Mater. Trans. B**, vol. 32B, October pp. 801-10, 2001.
- JENA, P. K.; GAMEIRO, D. H.; and BROCCCHI, E. A. - **Trans. Inst. Min. Metall. (sect. C)**, Jun-Apr. pp.65-67, 1991.
- RUIZ, M. del C.; QUIROGA, O. D. and RIVAROLA, J. B. - **The Can. J. of Chem. Eng.**, 72, pp. 289-295, 1994.