

**DETERMINATION OF THE MAXIMUM TEMPERATURES OF THE
MATERIALS FOR A HIGH PRESSURE REACTOR.**

**DETERMINACIÓN DE LAS TEMPERATURAS MÁXIMAS DE LOS
MATERIALES PARA UN REACTOR DE ALTA PRESIÓN.**

**Ing. Emely Daniela Vera Villamizar, Dr. Rafael Bolívar León, PhD. Simón Jesús
Fygueroa Salgado.**

Universidad de Pamplona

Facultad de ingenierías y arquitectura, programa de ingeniería mecánica
Ciudadela Universitaria. Pamplona, Norte de Santander, Colombia.
Tel.: 57-7-5685303, Ext.154, 163, 164, Fax: 57-7-5685303, Ext. 163
E-mail: edveravilla@gmail.com, rbolivarleo@gmail.com,
sjfigueroa@unipamplona.edu.co

Abstract: The Colombian platinum alluviums are integrated by platinum iridium osmium and palladium. The iridium and osmium have a refractory condition that makes difficult the alluvium leaching, this being the first aspect to solved in the development of the refining process. The acid leaching for microwaves offers higher leaching speed with high levels of recovery, this a possible process to advance in this aspect. For this, a reactor with microwave reception capacity has been designed, whit a volume of 180 ml at low cost and that it meets the pressure, temperature, chemical resistance and safety requirement. In the first phase it was determined by means of the bibliographies possible acid mixtures, searching the most effective whit pressure and temperature characteristic. A study was then carried out on the different designs of reactors that exist at the international level of companies (Parr, CEM Corp) and then an easy construction one was proposed in our environment. the mechanical calculations of the reactor according to the ASME code section VIII. Subsequently, the material is selected using the Ashby methodology and the Ces-EduPack software, that resulted in PTFE and POM-H. Finally, by means of a thermal simulation using ANSYS the design was assured and using Solidworks the mechanical design. A reactor was designed with a maximum microwave exposure time of 6 minutes with a power of 700 W, and a maximum stress Von Mises of 28 MPa.

Keywords: Reactor; leaching; temperature; pressure.

Resumen: Los aluviones platínicos colombianos están conformados por platino, iridio, osmio y paladio. El iridio y osmio confieren una condición de refractariedad que hace difícil la lixiviación del aluvión, siendo este el primer aspecto a solucionar en el desarrollo de un proceso de refinación. La lixiviación acida por microondas ofrece una mayor velocidad de lixiviación con altos niveles de recuperación, parece entonces un posible proceso para avanzar en este aspecto. Para ello, se ha diseñado un reactor con capacidad de recepción de microondas, con un volumen de 180 ml a bajo costo y que cumple con las exigencias de presión, temperatura, resistencia química y seguridad. En una primera fase se determinó mediante la bibliografía las posibles mezclas acidas, buscando la más efectiva con características de presión y temperatura. Se realizó entonces un estudio sobre los diferentes diseños de reactores que existen a nivel internacional de las empresas (Parr, CEM corp) y se procedió a proponer uno de fácil construcción en nuestro entorno. Los cálculos mecánicos del reactor se realizaron según el código ASME sección VIII. Posteriormente se selecciona el material usando la metodología Ashby y el software Ces-EduPack, que resultó en el PTFE y en POM-H. Finalmente, mediante una simulación térmica usando ANSYS se aseguró el diseño y usando Solidworks el diseño mecánico. Se diseñó un reactor con un tiempo máximo de exposición a las microondas de 6 minutos con una potencia de 700 W, y un esfuerzo máximo de Von Mises de 28 MPa.

Palabras clave: reactor; lixiviación; temperatura; presión.

1. INTRODUCCIÓN

Centrándose en la explotación de los metales y piedras preciosas está el grupo del platino PMGs (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru y Os) (Crundwell et al. 2011). El platino se considera un metal noble, es decir, resistente a un ataque químico, es usado para la medicina (Oscar Aguilar Cuevas, Rodrigo Castro Ramírez, Jessica J. Sánchez García, Horacio López-Sandoval 2012), como catalizador en la industria de automóviles (Jafarifar, Daryanavard, and Sheibani 2005), industria química, electricidad y electrónica, fabricación de vidrio, refinado de petróleo. En Colombia la refinación del grupo del platino no se lleva a cabo ya que no se cuenta con la tecnología necesaria, por lo tanto, las compañías mineras de explotación se llevan en bruto este metal, debido a que los procesos son complicados e involucran elementos complejos como disolución, refinación y precipitación, hidrólisis, destilación, precipitación orgánica, extracción solvente, intercambio de iones, tecnología de reconocimiento molecular y reducción al metal, entre otros (Edwards 1976). La recuperación del platino, paladio, rodio y rutenio (Suoranta et al. 2015) por medio de la lixiviación asistida por microondas es una forma más rápida y por consiguiente de mayor eficiencia energética para disolver estos elementos. De igual manera se logra obtener en la mayoría de los casos una recuperación del 100% en una sola etapa, lo que ahorra tiempo de procesos (Alguacil 1995).

El calentamiento en el horno microondas se da por la radiación electromagnética. La generación de las ondas electromagnéticas se da por medio de la fuente la cual es la encargada de aumentar el voltaje de la corriente eléctrica, pasa a un magnetron lugar donde se convierte la energía eléctrica en microondas entre el rango de 102 – 105 μm (Çengel 2007). Estas ondas son guiadas hasta el interior del microondas, allí salen y chocan contra las paredes hasta formar una onda estacionaria hasta ser absorbidas por la muestra a calentar. El calentamiento se debe a que las muestras contienen moléculas polares, las cuales no tienen simetría de carga, al recibir las microondas estas entran en agitación produciéndose una generación de calor desde adentro hacia afuera. (Santaolalla 2015; Scientificprotocols 2016). Los materiales recomendados para introducir en un microondas son los vidrios y polímeros ya que transmiten las ondas hasta la muestra, mientras que los metales las reflejan. (Çengel 2007).

2. EXPERIMENTAL

2.1 Diseño.

Para un diseño económico y de fácil construcción se llevó a cabo el siguiente modelo que se puede observar en la figura 1.

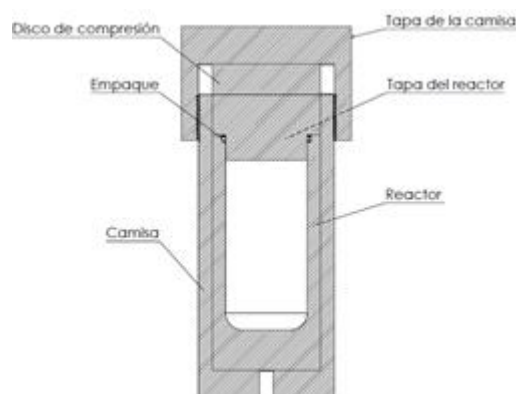


Fig. 1. Diseño del reactor. Fuente autor.

Este diseño cuenta con:

1. Reactor, lugar donde ocurre el proceso de lixiviación de 180 ml.
2. Tapa del reactor.
3. Empaque diseño de confinamiento a condiciones estáticas el cual permite un cierre hermético del recipiente y la tapa.
4. Camisa, diseñada para brindar las propiedades mecánicas necesarias a soportar la presión de diseño. En la camisa se diseña una rosca métrica de paso fino para el cierre.
5. Tapa de la camisa
6. Disco de compresión este junto con la tapa roscada a la camisa, permitirán el cierre entre el reactor y la tapa de este.

2.2. Parámetros de Diseño.

El proceso de lixiviación asistida por microondas de los metales del grupo platino permite determinar tres parámetros de diseño:

1. Transparente a las microondas
2. Resistente al agua regia (Suoranta et al. 2015). El agua regia es una combinación de ácido nítrico y clorhídrico, la relación más eficiente es de $3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$ (Baghalha, Khosravian Gh., and Mortaheb 2009)
3. Temperatura de lixiviación superior a los 150°C hasta 210°C (Suoranta et al. 2015). Reactores de lixiviación en microondas existentes en el mercado tienen temperaturas máximas de trabajo hasta de 250°C . (Risk n.d.)(Plus n.d.).

4. Presión máxima de trabajo de 1200 psi, y temperatura de trabajo de 250°C.

2.3 Selección del Material.

La elección del material para el diseño del reactor se realiza usando la metodología Ashby con ayuda del programa CES EduPack. Para realizarla se tuvo en cuenta únicamente los materiales poliméricos, debido a que los metales reflejan la longitud de onda de la radiación del microondas (Çengel 2007; Company 2020). Los cerámicos tienen un comportamiento igual a los polímeros antes esta radiación, pero su fragilidad no es conveniente para el diseño de presión de trabajo y mecanización. Las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales son tomadas del software CES EduPack. Obteniendo los materiales posibles, se hace un estudio de mercado teniendo en cuenta su existencia en Colombia y precio. Los materiales seleccionados fueron:

- Politetrafluoroetileno (PTFE) → reactor, tapa del reactor, empaque y disco.
- Polioximetileno, acetal (homopolímero) (POM-H) → camisa y tapa de la camisa.

2.4 ASME Boiler & Pressure Vessel Code.

Existen 3 divisiones del código ASME VIII (Engineering n.d.): La división 1 se basan en reglas que no requieren una evaluación detallada de todos los esfuerzos. Existen esfuerzos secundarios elevados, también flectores, pero al admitir un factor de seguridad conservador de 4 para el diseño de esfuerzo a la tracción y de 1.6 para esfuerzo de fluencia (SCRIB 2015). La teoría de fallas utilizada para establecer las ecuaciones de cálculo es basada en la teoría del esfuerzo normal. La limitación más relevante es que la presión de diseño no supere los 3000 psi como se aprecia en la figura 2, si fuera así se estaría obligado a usar la división 2.

La división 2 realiza un análisis más detallado, esto permite considerar esfuerzos admisibles mayores y de esta forma obtener resultados mucho más reales, económicos y seguros. La teoría de fallas utilizada para establecer las ecuaciones de cálculo es basada en la teoría de la máxima energía de distorsión (Von Mises). Para la división 2 el código ASME establece un factor de seguridad de 3 diseñando con esfuerzo de tracción y de 1.5 con esfuerzo de fluencia (SCRIB 2015) (Engineers the American Society of Mechanical 2004).

La división 3 se utiliza en el cálculo y el diseño de equipos de muy alta presión alrededor de 10000 psi (68.79 MPa), mientras que el resto de aplicaciones se usará la división 2 y 1.

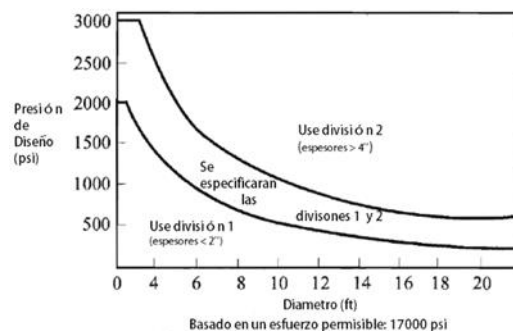


Fig. 2. División a usar según la presión de diseño. Fuente (Engineering n.d.).

2.5 Dimensiones.

Los espesores del reactor para lixiviación se establecieron según las ecuaciones del código ASME. A continuación, en las figuras de la 3 a la 9 se ven las dimensiones para el reactor.

2.5.1 Reactor:

En la figura 3 se puede observar las dimensiones calculadas para el reactor en pulgadas.

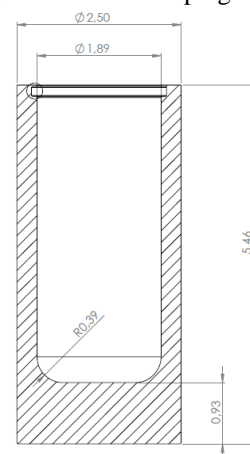


Fig. 3. Dimensiones del reactor. Fuente Autor.

2.5.2 Tapa del reactor:

En la figura 4 se puede observar las dimensiones calculadas para la tapa del reactor, unidades en pulgadas.

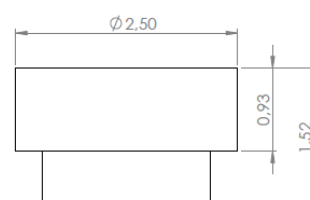


Fig. 4. Dimensiones de la tapa del reactor. Fuente Autor.

2.5.3 Disco:

Dimensiones para el disco de compresión se observan en la figura 5. Unidades en pulgadas.

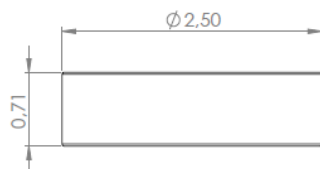


Fig. 5. Dimensiones del disco de compresión.

Fuente Autor.

2.5.4 Empaque y alojamiento:

En las figuras 6 y 7 se pueden observar las dimensiones del alojamiento y del empaque respectivamente, unidades en milímetros.

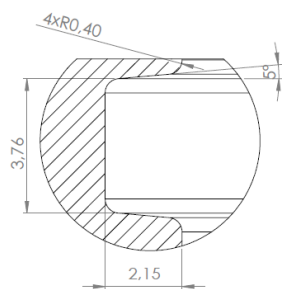


Fig. 6. Dimensiones del alojamiento. Fuente Autor.



Fig. 7. Dimensiones del empaque. Fuente Autor.

2.5.5 Camisa:

En la figura 8 se muestran las dimensiones calculadas para la camisa y la altura de la rosca, unidades en pulgadas.

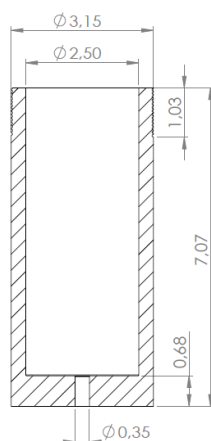


Fig. 8. Dimensiones de la camisa. Fuente Autor.

2.5.6 Tapa de la camisa:

En la figura 9 se observan las dimensiones de la tapa de la camisa. Unidades en pulgadas.

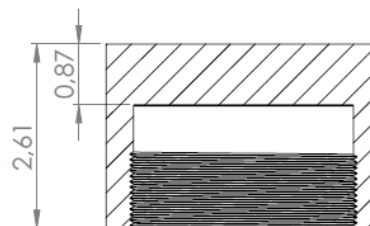


Fig. 9. Dimensiones de la tapa de la camisa.

Fuente Autor.

2.6 Cálculo de Temperatura en los Límites de Espesores.

El calentamiento de las paredes del reactor dependerá de la generación de calor que se produzca en la muestra como consecuencia del calentamiento de ella por las microondas. Este calentamiento se da en un estado transitorio. La generación de calor está dada por la ecuación 1 (Incropera and Dewitt 1999)

$$\dot{q} = \frac{\dot{W}}{V} \quad (1)$$

Donde

\dot{q} : generación de calor

V: volumen

\dot{W} : potencia suministrada.

Para el estado transitorio se toma la ecuación de la conducción de calor en un cilindro largo para una conductividad variable dada por la ecuación 2 (Çengel 2007).

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \dot{q}_{gen} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

Simulación:

Identificado el fenómeno ocurrido en el proceso de calentamiento de la muestra en el programa ANSYS (Swanson 1970) se realiza una simulación térmica transitoria. Se realiza un modelo simplificado, teniendo en cuenta la transferencia de calor solo en la dirección radial del reactor como se observa en la figura 10, se dibuja un sólido central representando la muestra y dos sólidos más siendo el reactor y la camisa.

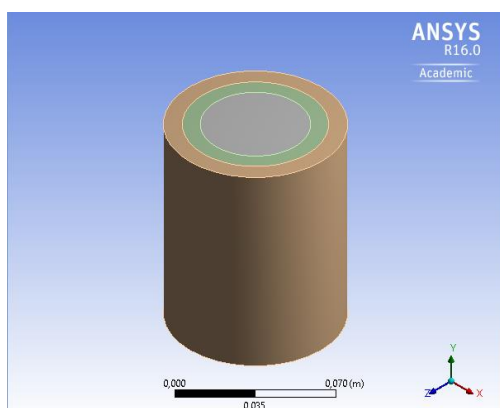


Fig. 10. Modelo simplificado. Fuente Autor.

El mallado (ver figura 11) realizado cuenta con 125304 elementos y 349881 nodos, para una mejor calidad de mallado se usan elementos con forma de prisma quienes se adaptan mejor a la forma cilíndrica del modelo.

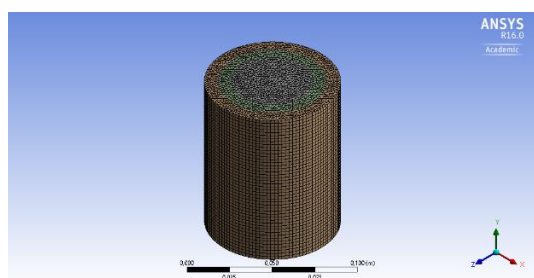


Fig. 11. Mallado de la geometría. Fuente Autor.

Condiciones iniciales:

- ✓ Temperatura inicial de 20°C.
- ✓ Numero de pasos: se simulan 8 minutos lo que se convierte en 480 pasos.
- ✓ Convección: se establece una convección forzada en la superficie debido a la rotación del plato del microondas. La temperatura ambiente se supone de 20°C y el coeficiente de transferencia de calor de 25 W/m²°C, se establece según la tabla 1.

Tabla 1. Valores típicos del coeficiente de transferencia de calor por convección. Fuente (Cengel 2007).

Tipo de convección	h , W/m ² · °C*
Convección libre de gases	2–25
Convección libre de líquidos	10–1 000
Convección forzada de gases	25–250
Convección forzada de líquidos	50–20 000
Ebullición y condensación	2 500–100 000

- ✓ Generación de calor aplicando la ecuación 1 se obtiene la generación de calor en la muestra.

Siendo

$$V: 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$\dot{W}: 700 \text{ W (LG n.d.).}$$

$$\dot{q} = 3,87 \cdot 10^6 \text{ W/m}^3$$

Los materiales son especificados en la herramienta del software “Engineering Data”, donde las propiedades necesarias para la simulación son la densidad, conductividad térmica y el calor específico. Las propiedades usadas para el agua regia son reemplazadas por las del agua líquida ya que es un volumen pequeño. La conductividad térmica de los materiales tiene los valores de 0.242 W/m°C y 0.221 W/m°C del PTFE y del POM-H respectivamente, esta conductividad térmica es baja.

3. RESULTADOS

La temperatura máxima alcanzada en 8 minutos de simulación es de 455.33°C, esta temperatura se obtuvo en la muestra. La temperatura mínima alcanzada es de 36.7°C en la superficie de la camisa. En la Figura 12 se observa la temperatura máxima global del sistema. El aumento de la temperatura se da linealmente.

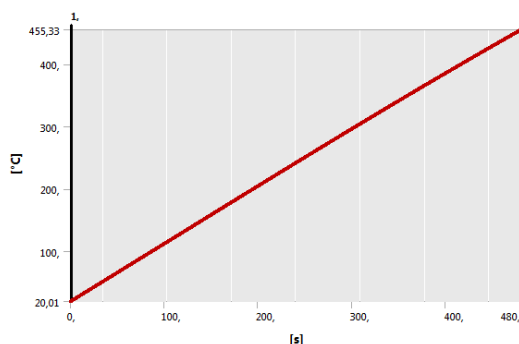


Fig. 12. Temperatura máxima global. Fuente Autor.

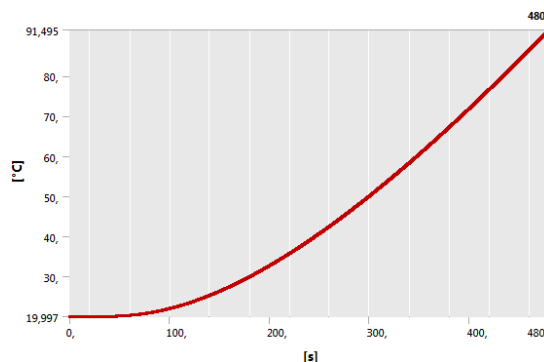


Fig. 15. Temperatura entre reactor y camisa. Fuente Autor.

En la figura 13 se observa la temperatura mínima global del sistema, esta temperatura tuvo un aumento exponencial a través del tiempo.

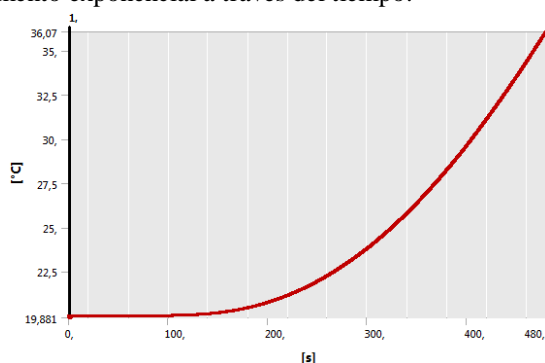


Fig. 13. Temperatura mínima global. Fuente autor.

En la figura 16 muestra el aumento de temperatura en la superficie externa de la camisa, es un aumento exponencial.

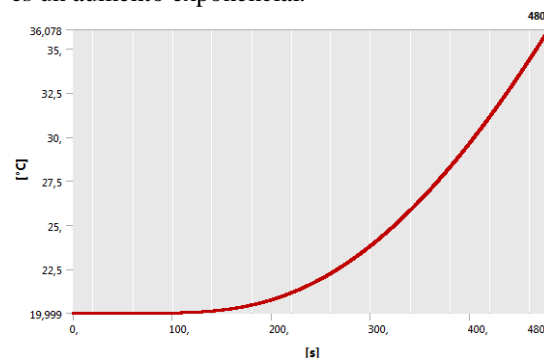


Fig. 16. Temperatura en la superficie externa de la camisa. Fuente Autor.

En la figura 14 se observa el aumento de la temperatura en la superficie de contacto entre el reactor y la muestra. Este aumento de temperatura es lineal.

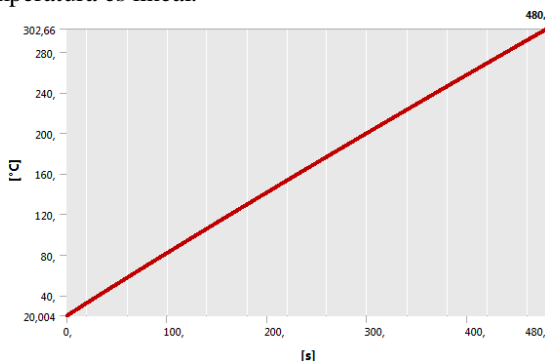


Fig. 14. Temperatura en la superficie entre el reactor y la muestra. Fuente Autor.

En la figura 15 se puede observar el aumento de la temperatura en la superficie entre el reactor y la camisa. Este aumento de temperatura se da exponencialmente.

La transferencia de calor en el reactor se produce uniformemente como se ve en la figura 17.

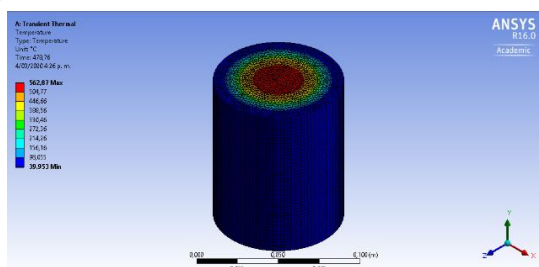


Fig. 17. Distribución de temperatura en el reactor. Fuente Autor.

Las temperaturas críticas en el diseño son las temperaturas máximas de servicio (Granta Desing 1999) de cada uno de los materiales. En el cuerpo, hecho de PTFE, la temperatura máxima de servicio es de 250°C, mientras que la camisa, hecha de POM-H la temperatura máxima de servicio: 77°C.

De la figura 14 se determina que en 6.45 minutos la temperatura entre el reactor y la muestra es de

250°C, entre el reactor y la camisa (ver figura 15) es de 51.4 °C y en la superficie externa de la camisa (ver figura 16) es de 24.1°C. De la figura 15 se puede definir que para la temperatura máxima de servicio del POM-H de 77°C se tienen a los 7.03 minutos de estar expuesto en el horno microondas. En el mercado hay variedad de microondas con diferentes potencias de salida, se realizaron simulaciones para 700 W, 1000 W y 2600 W. En la figura 18 se observa el aumento de temperatura para cada una de estas potencias en la pared interna del reactor, en la figura 19 en la pared externa del reactor y en la figura 20 en la pared externa de la camisa.

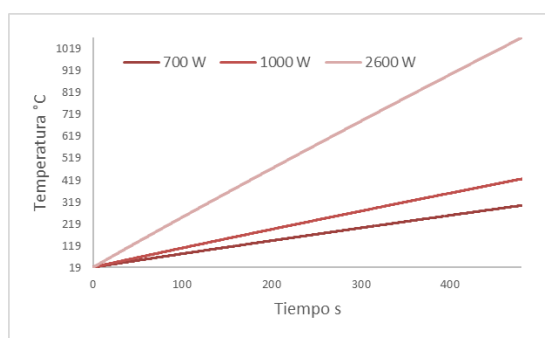


Fig. 18. Temperatura interna del reactor. Fuente Autor.

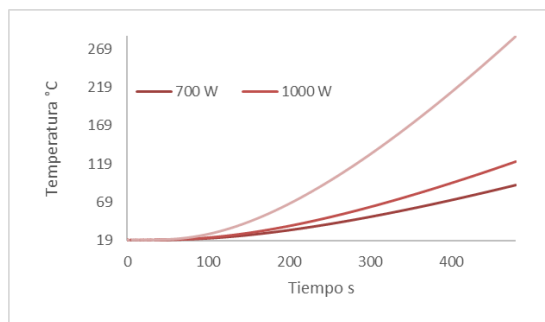


Fig. 19. Temperatura externa del reactor. Fuente Autor.

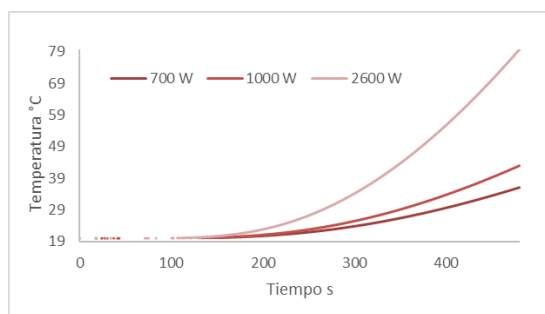


Fig. 20. Temperatura externa de la camisa. Fuente Autor.

La simulación realizada en ANSYS está hecha para una potencia entregada del microondas de

700 W, estos valores pueden cambiar según el equipo usado. Las propiedades físicas y térmicas usadas para describir la muestra pueden incurrir en una incertidumbre por no ser las propias.

Con las gráficas mostradas, puede determinarse el tiempo máximo para alcanzar los 250°C en el interior del reactor, que equivale a una presión de 1200 psi, y depende de la potencia del equipo. Determinar este tiempo es de vital importancia, ya que excederse implicaría un calentamiento mayor en el reactor que traspasaría la temperatura máxima de servicio del material, con su consecuente pérdida de propiedades mecánicas, pero al mismo tiempo, un incremento de la presión interna del reactor a valores críticos.

El tiempo máximo recomendado para el proceso de lixiviación en un horno microondas de 700 W es de 6.45 minutos, para 1000 W de 4 minutos y 2600 W de 1.67 minutos.

4. CONCLUSIONES

Se determinó mediante simulación por ANSYS gráficas que relacionan el tiempo, la temperatura y la potencia del equipo para poder establecer el tiempo requerido de calentamiento según la temperatura definida.

A pesar que las temperaturas máximas de servicio para los materiales del cuerpo (PTFE) y de la camisa (POM-H) son diferentes, es seguro según muestra la simulación, trabajar hasta 250°C en el interior, ya que la diferencia de la temperatura de la camisa y el cuerpo son bastante grandes, asegurando la estabilidad mecánica de la camisa.

REFERENCIAS

- Alguacil, F. J. 1995. "El Refino de Los Metales Del Grupo Del Platino." *Revista de Metalurgia* 31(4): 246–55.
- Baghalha, Morteza, Homa Khosravian Gh., and Hamid Reza Mortaheb. 2009. "Kinetics of Platinum Extraction from Spent Reforming Catalysts in Aqua-Regia Solutions." *Hydrometallurgy* 95(3–4): 247–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.06.003>.
- Çengel, Yunus A. 2007. *TRANSFERENCIA DE CALOR Y MASA*. 3rd ed. ed. McGraw-Hill/Interamericana Editores S.A. Mexico.
- Edwards, R. I. 1976. *28 J Met Refining of the Platinum-Group Metals*.

Engineering, Arveng training &. *RECIPIENTES SOMETIDOS A PRESIÓN (ASME VIII)*. Engineers the American Society of Mechanical. 2004. *BOILER AND PRESSURE VESSEL CODE*.
 Granta Desing. 1999. "CES EduPack."
 Incropera, Frank P., and David P. Dewitt. 1999. *FUNDAMENTOS DE TRANSFERENCIA DE CALOR*. 4th ed. ed. Pablo Eduardo Roig Vázquez.
 Jafarifar, D., M. R. Daryanavard, and S. Sheibani. 2005. "Ultra Fast Microwave-Assisted Leaching for Recovery of Platinum from Spent Catalyst." *Hydrometallurgy* 78(3-4): 166-71.
 LG. "HORNO MICROONDAS MANUAL DE USUARIO, Modelo: MS-0746T." : 18.
 Plus, Xp-. "Vessel Accessory Sets." : 1-20.
 Risk, Assumption O F. "OPERATING INSTRUCTIONS for Parr Microwave Acid Digestion Vessels." (243).
 Swanson, John A. 1970. "ANSYS, Inc." : 1.

EL MICROONDAS?
<https://www.youtube.com/watch?v=YHxmH7A63C8>.

Scientificprotocols. 2016. *MICROWAVE*.

SCRIB. 2015. "ASME VIII DIFERENCIAS PRINCIPALES ENTRE DIVISIÓN 1 Y DIVISIÓN 2." : 1.
<https://es.scribd.com/doc/261654530/Asme-Viii-Div-1-o-Div-2> (February 26, 2020).

Suoranta, Terhi, Oihane Zugazua, Matti Niemelä, and Paavo Perämäki. 2015. "Recovery of Palladium, Platinum, Rhodium and Ruthenium from Catalyst Materials Using Microwave-Assisted Leaching and Cloud Point Extraction." *Hydrometallurgy* 154: 56-62.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.014>

SITIOS WEB

Company, Parr instrument. 2020. "RECIPIENTES DE DIGESTION ÁCIDA DE MICROONDAS, 23 Y 45 ML, MODELOS 4781 Y 4782." *Digestión Ácida*.
<https://www.parrinst.com/es/products/sample-preparation/acid-digestion/microwave-acid-digestion-vessels-models-4781-4782-23-45-ml/>.
 Crundwell, Frank K. et al. 2011. "Overview." *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*: 1-18.
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080968094100012>.
 Oscar Aguilar Cuevas, Rodrigo Castro Ramírez, Jessica J. Sánchez García, Horacio López-Sandoval, Noráh Barba-Behrens. 2012. "Química Inorgánica Medicinal: Vanadio, Platino, Oro." *Educación Química* 23 no. 1.
http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-893X2012000100006.
 Sandoval, Andres. 2010. "Los Recursos Minerales de Colombia." <http://recursosmineralesdecolombia.weebly.com/> (June 23, 2018).
 Santaolalla, Javier. 2015. ¿CÓMO FUNCIONA