



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Máster Universitario
en Simulación Numérica
en Ciencia e Ingeniería
con COMSOL Multiphysics

TRABAJO FIN DE MÁSTER

ESTUDIO DE NITRACION DE PETN EN REACTOR CONTINUO

MÁSTER UNIVERSITARIO en

SIMULACIÓN NUMÉRICA EN CIENCIA E INGENIERÍA

con COMSOL MULTIPHYSICS

Autor: Hector Mauricio Castro Estay

Tutor: Juan Manuel Paz García

JUNIO de 2021



1. Descripción General

El presente TFM estudia el proceso de nitración de PETN en un reactor continuo. El PETN Tetranitrato de Pentaeritrol $C_5H_8N_4O_{12}$ es un explosivo secundario de alta potencia, el cual es utilizado ampliamente en la industria minera durante el proceso de fragmentación de roca en minas subterráneas y a rajo abierto.

En este trabajo se estudiará la reacción química exotérmica que se lleva a cabo en un estanque reactor, primero en condiciones isotérmicas, es decir, el calor que produce la reacción es idéntico al extraído, este cálculo lo realiza internamente Comsol. Luego se estudia el mismo proceso de reacción química, en condiciones no isotérmicas considerando la energía que debe ser retirada para mantener la reacción a 303 K (30°C).

A continuación, se estudia la dinámica de fluidos del estanque reactor y la transferencia de calor extraído del sistema a través de una chaqueta de intercambio de calor interna. Para realizar el estudio de transferencia de calor se toman los datos ya calculados del estudio de dinámica de fluidos y la energía que se debe retirar que fue calculada anteriormente en el estudio de reacción química.

La importancia del TFM radica en la relevancia de la industria minera en latinoamerica y principalmente en Chile que es el principal productor de cobre del mundo. Por lo cual, siempre es bienvenido el conocimiento en detalle de los procesos que son parte de la cadena de valor.

1.1. Industria Minera Chilena

En Chile una de las principales industrias es la minera representando cerca del 20% del PIB nacional. Los principales productos extraídos son cobre y molibdeno, representando un 28,5 y un 20% respectivamente de la producción mundial [1].

Considerando lo anterior, obviamente el uso de explosivos en las faenas mineras es relevante y lo seguirá siendo por un tiempo largo.

Tabla1: Producción y reservas en Chile, fuente: Consejo minero de Chile [1]

Tipo de Mineral	Producción en Chile en toneladas métricas, TM.	Participación en la producción mundial	Ranking en la producción mundial	Participación en reservas mundiales
Cobre	5,732 millones	28%	1	23%
Oro	32,03	1%	>15	8%
Plata	1.473,88	6%	6	5%
Molibdeno	59.381	20%	2	8%
Hierro	8,4 millones	0,5%	>15	Nd

Tabla1: Producción y reservas en Chile, fuente: Consejo minero de Chile [1]

1.2. Usos del PETN en la minería

El PETN es un explosivo secundario utilizado en la manufactura de detonadores no eléctricos, eléctrico y electrónicos y es este explosivo el que entrega la energía suficiente para detonar un booster y luego continuar con la explosión de nitrato de amonio que es el que finalmente produce la fragmentación de la roca.

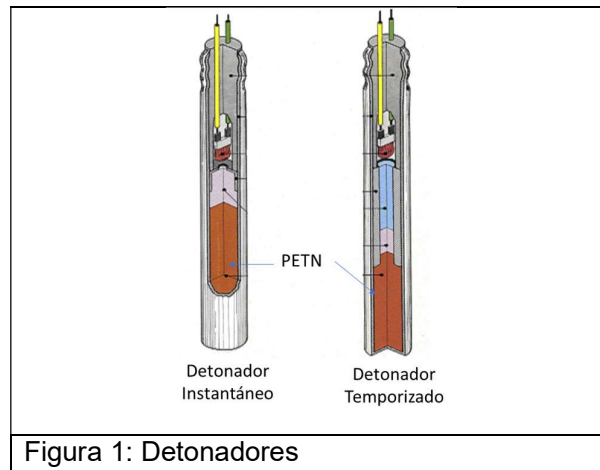


Figura 1: Detonadores

En la manufactura del booster, el PETN también juega un rol importante pues su composición es un 50% de TNT y un 50% de PETN. El booster es denominado como alto explosivo por es estable y poder iniciar cargas poco sensibles como el nitrato de amonio.



Figura 2: Booster

Fuente: <https://www.eyenesa.com/index.php/productos/producto/3-iniciadores-de-alta-presion/20-booster>

También el PET es ampliamente utilizado para la manufactura de cordón detonante, que es un cordón relleno con PETN.



2. Fundamento Teórico

A continuación, se describirá el PETN y su reacción química y proceso de manufactura.

2.1. Descripción del PETN

El PETN es un poderoso explosivo, insoluble en agua, levemente soluble en alcohol, ether y benzeno y soluble en acetona y metilacetato [2].

PETN tiene una estabilidad satisfactoria y una sensibilidad moderada, es utilizado en la industria minera para la fabricación de detonadores, booster y cordón detonante [2].

Algunas de sus principales características son [2]:

Formula química : $C_5H_8N_4O_{12}$

Peso molecular: 316.1

Energía de formación: -1610 kJ/kg

Entalpía de formación: -1704,7 kJ/kg

Densidad: 1,76 g/cm³ en otros textos: 1,77 g/cm³

Melting point 141.3 °C

Calor específico: 1,09 KJ/kg

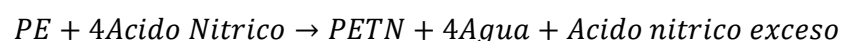
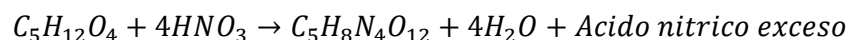
2.2. Proceso de Producción de PETN

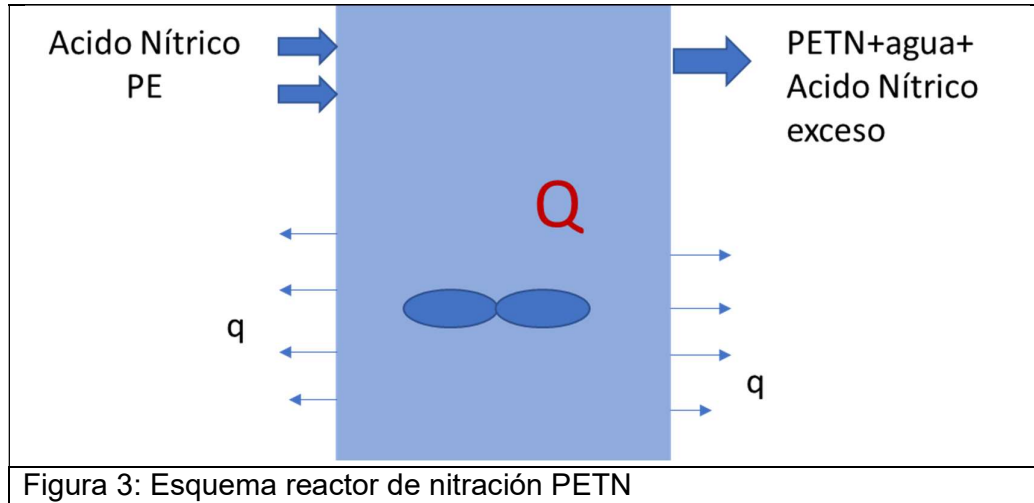
El PETN se produce a través de un proceso de nitración en el cual se mezcla en un estanque reactor agitado (que puede ser continuo o semibatch) ácido nítrico con PE: Pentaeritritol dando como producto PETN, agua y ácido nítrico en exceso no utilizado en la reacción que se diluye con el agua generada.

Se utiliza ácido nítrico en exceso para asegurar que toda molécula de PE reacciona con ácido nítrico antes de salir del reactor y evitar que siga reaccionando aguas abajo, es por eso que el ácido nítrico ingresa al reactor con una concentración aproximada de 99% y sale con una concentración de 82% aproximadamente.

El proceso de nitración es exotérmico, generando un calor de reacción "Q" que debe ser manejado para evitar un alza de la temperatura y descontrolar el proceso generando una explosión, es por eso que se necesita extraer el calor a través de una chaqueta externa y/o interna o serpentines.

Formula química





3. Modelado Reacción química 0D

El modelamiento del proceso con Comsol Multiphysics se ha realizado en 2 etapas

- Modelo de reactor CSTR, utilizando la interfaz química de reacciones 0D
- Modelado 3D para el estudio de la dinámica de fluidos y transferencia de calor, utilizando datos extraídos del modelo 0D.

Nota: Considerando que el estudio se base en productos altamente peligrosos, no debe tomarse estos resultados como definitivos ni completamente correctos, es solo una primera etapa de análisis. Algunos datos han sido asumidos por falta de información en la literatura.

3.1. Modelo 0D Ingeniería Química

Se utiliza la física "Reaction Engineering" para estudiar la reacción química, la evolución de las concentraciones de los distintos componentes y temperatura.

La primera parte considera seleccionar el tipo de reactor, para este estudio se ha considerado un reactor CSTR a volumen constante que permite modelar un proceso continuo. Se incluye el balance de energía que es determinado con cálculos iterativos para que la temperatura final del reactor en estado estable sea de 30°C.

A continuación, se muestra datos de configuración del modelo

Tabla 2: Parámetros de modelo de reacción química

Parameters			
Name	Expression	Value	Description
rho_HNO3_AN	1512.9 [kg/m^3]	1512.9 kg/m ³	Densidad AN
rho_C5H12O4_PE	1400 [kg/m^3]	1400 kg/m ³	Densidad PE
rho_C5H8N4O12_PETN	1770 [kg/m^3]	1770 kg/m ³	Densidad PETN
rho_H2O_AGUA	1000 [kg/m^3]	1000 kg/m ³	Densidad agua
cp_HNO3_AN	108.36 [J/(mol*K)]	108.36 J/(mol-K)	Calor específico Acido Nítrico
cp_C5H12O4_PE	190 [J/(mol*K)]	190 J/(mol-K)	Calor específico PE
cp_C5H8N4O12_PETN	528 [J/(mol*K)]	528 J/(mol-K)	Calor Específico PETN
cp_H2O_AGUA	75.327 [J/(mol*K)]	75.327 J/(mol-K)	Calor específico AGUA
href_HNO3_AN	285.84 [kJ/mol]	2.8584E5 J/mol	Entalpía de formación AN
href_C5H12O4_PE	920.5 [kJ/mol]	9.205E5 J/mol	Entalpía de formación PE
href_C5H8N4O12_PETN	538.5 [kJ/mol]	5.385E5 J/mol	Entalpía de formación PETN
href_H2O_AGUA	174.23 [kJ/mol]	1.7423E5 J/mol	Entalpía de formación AGUA

Tabla 3: Parámetros de propiedades de elementos participantes en reacción química.

3.2. Resultados

Una vez realizado el modelo se puede simular con un estudio temporal para las primeras horas de producción.

En el grafico se puede ver que el ácido nítrico comienza a bajar su concentración en mol/m³ debido a su reacción con PE, llegando a una estabilidad después de 25 minutos aproximadamente.

Por otro lado, al reaccionar el ácido nítrico con PE se forma PETN y agua. El PE se mantiene en cero pues con la constante de reacción utilizada, reacciona completamente en cuanto ingresa al reactor.

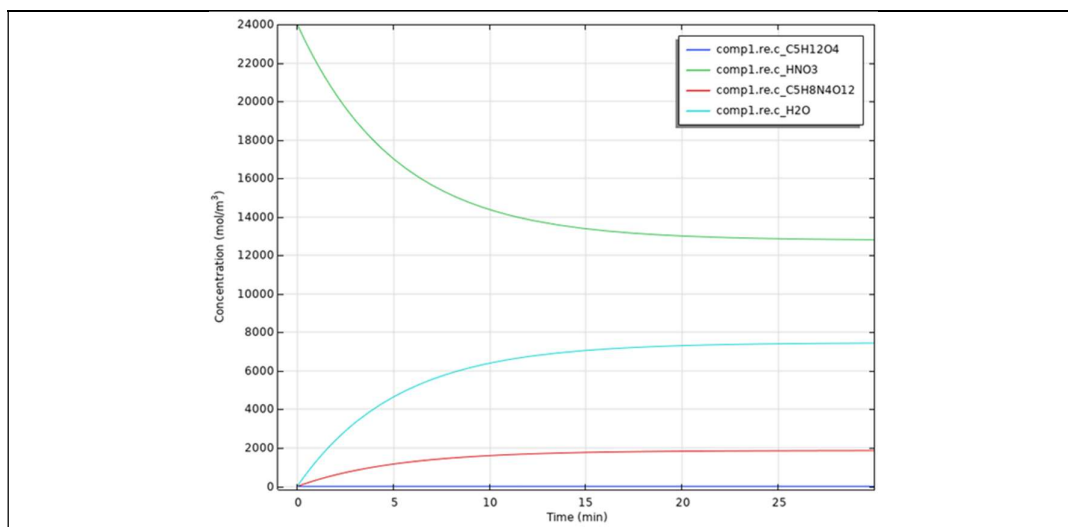


Figura 4: Evolución de la concentración mol/m³

Al analizar la evolución de temperatura se puede observar que entra en equilibrio térmico después de 3 horas al extraer la energía a través de una chaqueta de enfriamiento con una potencia de $-5018,8\text{W}$. Este valor se ha encontrado manualmente hasta lograr la temperatura de estabilización deseada de 303K .

Esta extracción de energía determinada en este estudio para lograr la estabilidad será utilizada en el estudio posterior de transferencia de calor 3D.

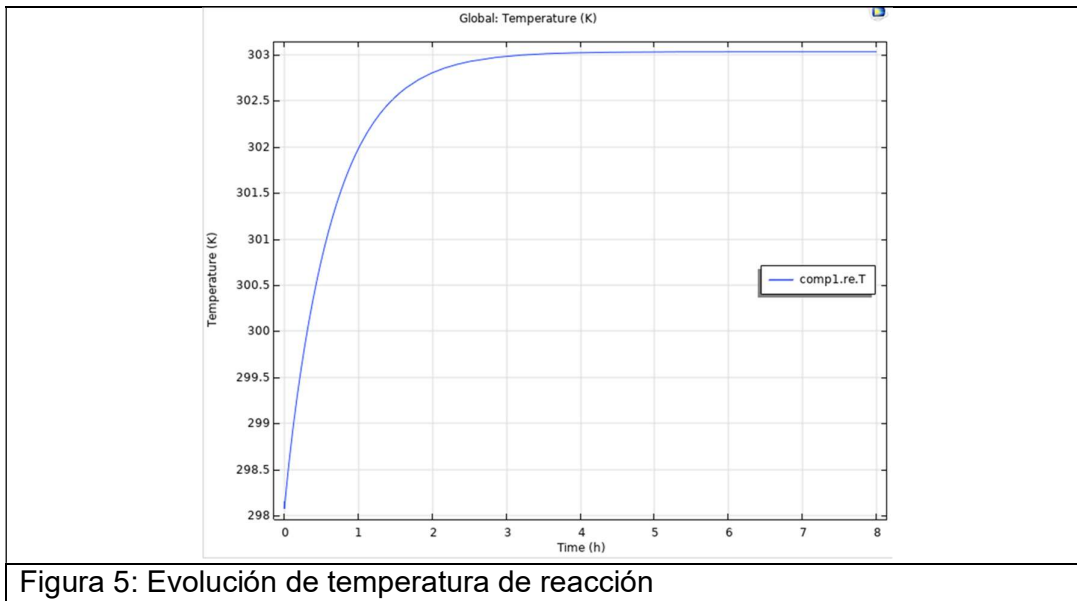


Figura 5: Evolución de temperatura de reacción

4. Modelado CFD y TCalor

4.1. Geometría

Se diseña una geométrica para el estanque reactor con un volumen de 1L con el objetivo de tener tiempos de cálculo menores.

La geometría considera un cilindro principal que representa el cuerpo del estanque, en el interior se diseña una chaqueta de calefacción por la cual circulará agua a una temperatura que permita mantener la reacción a 303K , también se diseña una superficie virtual que permitirá dar continuidad a la malla móvil y los cálculos de CFD y transferencia de calor. Como nota se debe agregar que la secuencia en la que se realiza la geometría es muy importante, de lo contrario, la superficie de continuidad quedara mal configurada y los cálculos entregarán errores. Finalmente, en el interior se diseña el agitador con sus aletas y eje.

El diseño considera una entrada y salida de flujo para representar el proceso continuo. Al final de la geometría se realiza un “form Assembly” para permitir la superficie de continuidad.

4.2. Física Dinámica de Fluidos

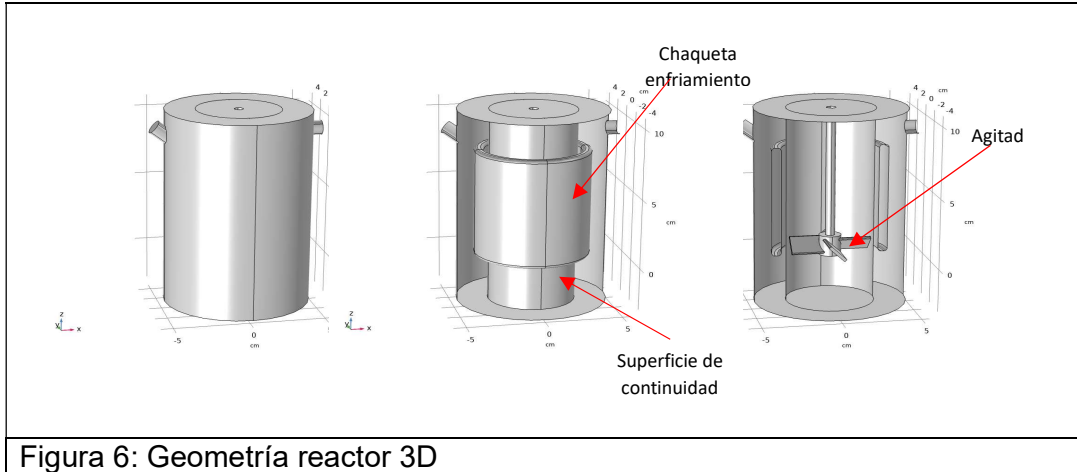


Figura 6: Geometría reactor 3D

A continuación, se definen las físicas, para este trabajo primero se considera la física de Turbulent Flow, Algebraic y Plus. Este es un modelo RANS turbulento que es adecuado para flujos interiores, el cálculo de tratamiento de pared lo realiza en forma automática. Un aspecto positivo es que ha permitido comenzar los cálculos con una malla coarser, que tal vez entrega algunos errores, pero permite obtener datos que podrían ser utilizados para un modelo turbulento más preciso.

Además de todos los nodos normales para indicar las condiciones de borde, tales como inlet, outlet, wall, symmetry, se adiciona un nodo de Flow Continuity que permite mantener la continuidad del cálculo al tener una malla móvil.

Esta física considera un flujo incompresible, estacionario y con una inicialización de la distancia de pared.

Modela la ecuación de conservación del momento, masa y el modelo RANS de turbulencia

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \mathbf{F}$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

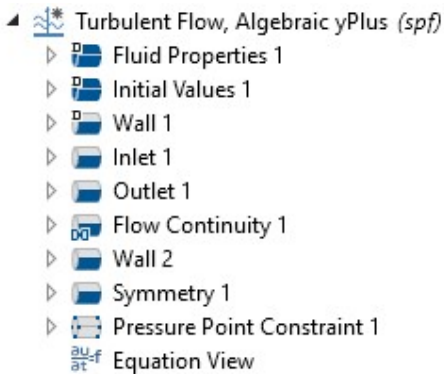
$$\mathbf{K} = (\mu + \mu_T)(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)$$

$$Re_w = \frac{\rho |u| l_w}{\mu} = \frac{|u|}{u_\tau} \cdot \frac{\rho u_\tau l_w}{\mu} = u^+ l_w^+,$$

$$u^+ = f(l_w^+)$$

$$\nabla G \cdot \nabla G + \sigma_w G (\nabla \cdot \nabla G) = (1 + 2\sigma_w) G^4,$$

$$l_w = \frac{1}{G} - \frac{l_{ref}}{2}$$



4.3. Física Transferencia de Calor

La física utilizada para modelar la transferencia de calor en un dominio 3D es “Heat transfer in fluids”.

Por simplificación para esta primera etapa de análisis se considera todo el fluido como si fuese ácido nítrico pues el componente principal que representa aproximadamente el 80% de la masa entrante. Futuros estudios podrían considerar un flujo multifásico.

Para ingresar la energía de reacción en este modelo, se ha asumido que toda la energía se transfiere al fluido al inicio del ingreso al estanque, eso significa que la temperatura de ingreso ya considera la energía de reacción y esta temperatura llega a 628,5 K, en la practica esto no es real, pues la reacción ocurre en el interior del estanque a medida que ingresa el fluido, pero como es una reacción rápida se puede asumir esto para un primer análisis.

Este estudio considera superficies aislantes como por ejemplo la superficie del agitador y la superficie externa del estanque, por simplicidad se ha definido una condición de borde de temperatura para la superficie de la chaqueta interior de enfriamiento, un estudio más avanzado podría considerar el modelamiento del flujo por el interior de esta chaqueta, por lo tanto, se asume que el flujo es lo suficientemente alto como para que la temperatura de entrada y salida de la chaqueta sea despreciable y así poder dar una temperatura uniforme como condición de borde. También en este caso se debe definir un nodo de Continuity para dar continuidad a los cálculos a través de la superficie móvil. Esta física modela la ecuación de balance de energía considerando además la ley de Fourier.

$$\rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q + Q_p + Q_{vd}$$

$$\mathbf{q} = -k \nabla T$$

- Heat Transfer in Fluids (*ht*)
 - Fluid 1
 - Initial Values 1
 - Thermal Insulation 1
 - Symmetry 1
 - Temperature 1
 - Inflow 1
 - Outflow 1
 - Continuity 1
 - Equation View

4.4. Malla

Se utiliza una malla controlada por la física. Los cálculos se realizan con 3 mallas distintas: Coarser, Coarse y Normal. En figura N° 4 se muestra la cantidad de elementos generados para cada malla.

Malla	N° de Elementos
Coarser	119.721
Coarse	256.541
Normal	795.788

Tabla 4: Cantidad de elementos de malla

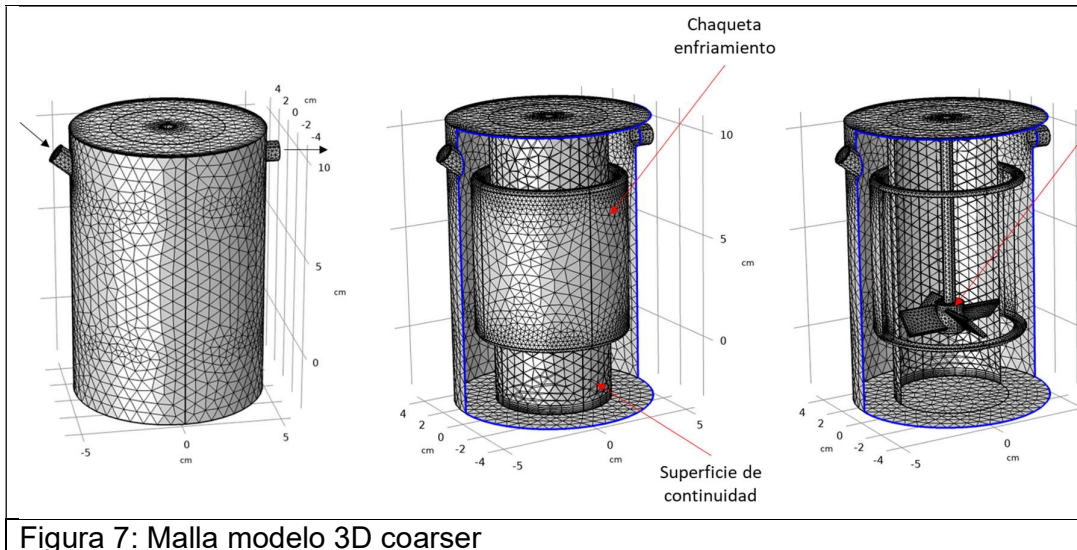
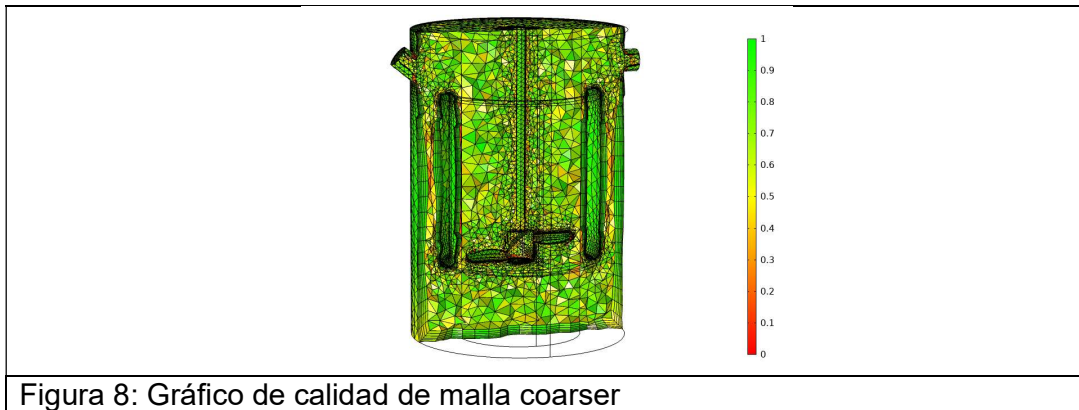


Figura 7: Malla modelo 3D coarser



La figura 8 muestra la calidad de la malla, algunos elementos son de menor calidad, pero suficientemente buenos para este análisis.

5. Estudios

Para el estudio de dinámica de fluidos se utiliza un estudio estacionario Frozen Rotor con inicialización de distancia a pared. Este estudio es adecuado para mallas rotativas.

El primer estudio de inicialización está dedicado a la solución del cálculo de distancia a pared más cercana. El estudio Frozen rotor calcula la velocidad, presión, turbulencia en estado estacionario. La parte rotatoria (agitador) se mantiene estáticas en una posición y la rotación es realizada contabilizada por la inclusión de fuerzas centrífugas y de Coriolis a través de una malla rotativa [4].

Una vez que esta solucionado, los datos podrían utilizarse para realizar un estudio transitorio, que en esta ocasión no se realiza por considerar tiempos extensos en el cálculo.

Además, se realiza un estudio paramétrico para diferentes velocidades de giro 100, 200 y 300 rpm.

Para el cálculo de transferencia de calor se utiliza un estudio estacionario simple y se utilizan los valores de flujo desde el estudio Frozen rotor de CFD. En este estudio también se considera un estudio paramétrico para distintos valores de temperatura de chaqueta de enfriamiento a fin de encontrar el valor correcto para mantener estable la reacción.

- Study 1 soloCFD estacionario
 - Parametric Sweep
 - Step 1: Wall Distance Initialization
 - Step 2: Frozen Rotor
 - Solver Configurations
 - Job Configurations
- Study 2 solo TCalor estacionario
 - Parametric Sweep
 - Step 1: Stationary
 - Solver Configurations
 - Job Configurations

A continuación, en tabla 5 se muestran los tiempos de cálculo para ambos estudios.

Mala	Turbulent Flow, Algebraic yPlus	Heat Transfer in Fluids
Coarser	1h 34min 25s	14s
Coarse	2h 39min 18s	2min 40s
Normal	22h 26min 42s	25min 45s

Tabla 5: Tiempo de cálculo modelo 3D

6. Resultados

Con el estudio de dinámica de fluidos en estado estacionario, es posible obtener el campo de velocidades en todo el dominio para las 3 velocidades consideradas. En los gráficos de la figura 9 se puede observar el campo de velocidades. Como era de esperar, a mayor velocidad de rotación se obtiene una mayor velocidad de flujo.

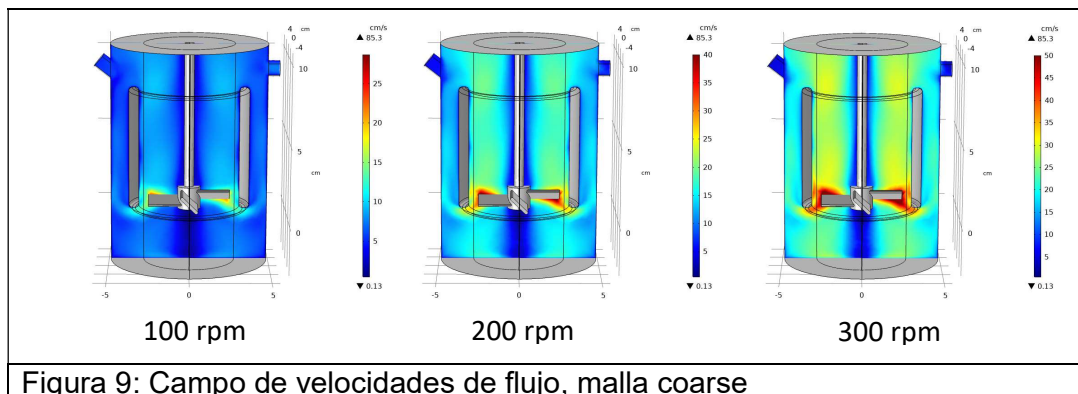


Figura 9: Campo de velocidades de flujo, malla coarse

En tabla 6 se entregan los valores promedio de velocidades en todo el reactor, si bien todos los valores están en el mismo rango, los valores cambian a medida que se utiliza una malla más fina. Al utilizar una malla Coarse la velocidad promedio se incrementa un 11,65% aproximadamente respecto a malla coarser. Y al utilizar

una malla normal la velocidad promedio es un 9,13% superior a los valores observados con malla coarse. Por lo tanto, se podría asumir que si se utiliza una malla aun mas fina las velocidades promedio subirían hasta converger a un valor mas estable. Cálculos para mallas más finas quedan para estudios futuros.

Velocidad rotación	Malla Coarser	Malla Coarse	Malla Normal
100 rpm	0,06345	0,069910	0,073833
200 rpm	0,13137	0,14713	0,15987
300 rpm	0,20311	0,22678	0,24749

Tabla 6: Velocidades promedio m/s del dominio completo del reactor.

Con respecto al estudio de transferencia de calor, se pudo determinar la temperatura superficial de la chaqueta de enfriamiento con el objetivo de mantener la reacción a una temperatura estable de 30°C

Datos de modelo con malla coarse y velocidad de giro de 100 rpm se pueden observar en el grafico de la figura 10.

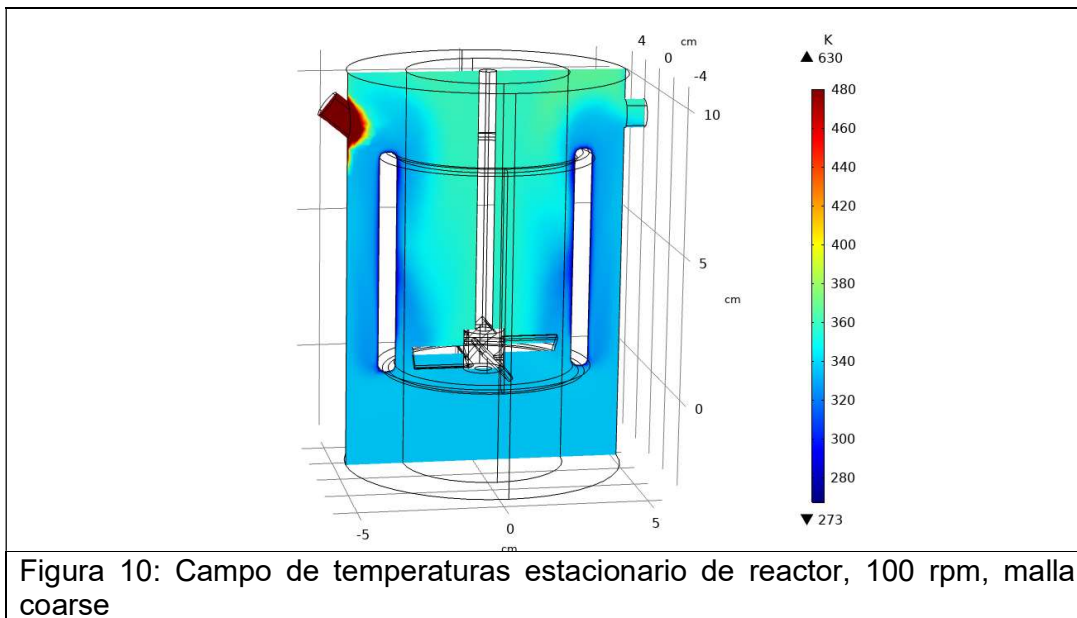


Figura 10: Campo de temperaturas estacionario de reactor, 100 rpm, malla coarse

Como se puede observar en la imagen, la temperatura de entrada rápidamente disminuye a los valores promedio debido a la agitación, en este caso, la temperatura superficial de la chaqueta de enfriamiento no es lo suficientemente fría, pues el rango de temperatura global del reactor es de 320-360 y una temperatura de salida de aproximado de 350 °K. lo cual, no es aceptable pues la temperatura correcta debe ser 303°K para mantener la reacción controlada. Por

lo anterior, se realiza un estudio paramétrico a diferentes temperaturas de superficie para determinar la temperatura correcta.

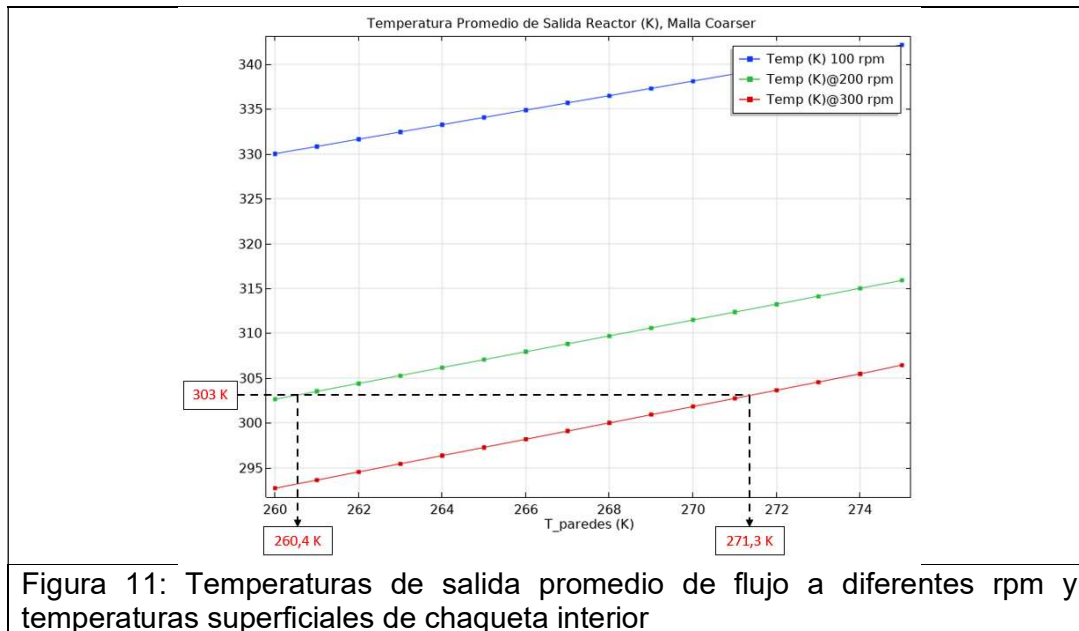


Figura 11: Temperaturas de salida promedio de flujo a diferentes rpm y temperaturas superficiales de chaqueta interior

En el gráfico de figura 11 se puede leer que para obtener una temperatura promedio de salida de 303K en el flujo, es necesario tener 271,3K si se utiliza el agitador a 300 rpm, a 260,4K si el agitador está a 200rpm y si el agitador está a 100rpm la temperatura debería ser mucho menor que esta fuera de la escala de este gráfico por no ser práctico su implementación, hay que recordar que todos los datos anteriores todos los datos anteriores son obtenidos con una malla coarser, sin embargo, como ya sabemos que aún no se alcanza la convergencia con esta malla se realiza el mismo ejercicio con las mallas coarser y normal. Como se ve en el cuadro resumen, las temperaturas aún cambian mucho al cambiar la malla, por lo cual, hay que continuar refinando aún más. Además, se observa que el área de transferencia es pequeña, por lo cual, se necesitan temperaturas muy bajas para lograr la temperatura requerida de 303 K, en futuros estudios se debe aumentar el área tal vez habilitando una chaqueta exterior de enfriamiento que se añadiría al área de la chaqueta interior.

Velocidad de giro	Malla coarser	Malla coarse	Malla normal
100 rpm	< 260 K	<260 K	<255 K
200 rpm	260,4 K	<260 K	< 255 K
300 rpm	271,3 K	266,4	258,3 K

Tabla 7: temperatura de superficie de chaqueta de enfriamiento necesaria para lograr una salida de 303 K.



7. Conclusiones

En este trabajo de TFM se ha estudiado el proceso de nitración de PETN, el cual es un poderoso explosivo utilizado en la industria minera. El estudio de la reacción química utilizando un modelo 0D ha sido una valiosa herramienta que ha ayudado a comprender la dinámica de la reacción y la evolución de los componentes, los tiempos de cálculo de esta física son muy bajos lo que permite hacer multiplicidad de estudios “what if”.

Por otro lado, se ha estudiado la dinámica de fluidos en el reactor a diferentes velocidades de giro del agitador, 100, 200 y 300 rpm, la información de este estudio es posteriormente acoplada con la física de transferencia de calor en fluidos para obtener un campo de temperaturas y específicamente para obtener la temperatura superficial de la chaqueta de enfriamiento para mantener la reacción química estable a 303K.

Algunas de las conclusiones de este estudio se entregan a continuación:

- La simulación numérica es una herramienta poderosa para estudiar fenómenos físicos complejos, sin embargo, es altamente sensible a los datos de entrada, por lo cual, se debe conocer muy bien la teoría de la física involucrada para comprender si los resultados son coherentes o si es necesario.
- En particular en el estudio de reacción química se ha asumido la constante de reacción, este punto es muy sensible y si se realiza un estudio mas detallado es necesario hacer ensayos experimentales para obtener los parámetros de la ecuación de arrhenius.
- En el estudio de la dinámica de fluidos se ha establecido como era lógico que a mayor rpm el campo de flujo es mayor.
- Se puede apreciar que cuando el flujo ya es estacionario, el fluido esta girando en el estanque, una forma de evitar esto y mejorar la turbulencia es instalar deflectores llamados baffles para romper este flujo circular.
- Los resultados también son sensibles a la malla, se pudo apreciar que a medida que se realizaba el estudio con una malla mas fina, las velocidades promedio del estanque eran mayores. En el ultimo estudio pasando de malla coarser a malla normal aun hay una diferencia de 9%, por lo cual, se debe seguir realizando estudios con mallas aun más finas hasta converger a un valor más estable.
- Lo mismo ocurre con el estudio de transferencia de calor, los valores obtenidos varían al cambiar la calidad de la malla.
- A medida que la malla es más fina, las temperaturas necesarias de superficie de chaqueta de enfriamiento deben ser menores, por lo tanto, es muy probable que se requiera un área de transferencia mayor para no tener que llegar a temperaturas de enfriamiento muy bajas.



8. Futuros Estudios

Para continuar con este estudio, se recomienda los siguientes pasos adicionales:

- Realizar estudios de laboratorio para obtener los parámetros de la ecuación de arrhenius validados.
- Continuar el estudio con mallas más finas hasta converger a valores más estables.
- Utilizar los valores de CFD obtenidos con el modelo de turbulencia Algebraic Turbulence yPlus para continuar con un modelo más exacto como por ejemplo turbulent Flow, Low Reynold ke que no modela la capa limite, sino que la calcula con la ecuación de Navier Stokes.
- Acoplar el cálculo de reacción química en 3D con el estudio CFD y de transferencia de calor.
- Modelar el flujo interior de la chaqueta de enfriamiento, determinando flujo necesario y temperaturas de entrada y salida.
- Cambiar geometría de estanque para evitar zonas de bajo flujo donde puede haber decantación de sólidos
- Utilizar un modelo multifásico para modelar tanto la fase de ácido nítrico como el sólido en suspensión.

9. Referencias

- [1] Consejo Minero, cifras actualizadas de la minería, marzo 2021.
<https://consejominero.cl/wp-content/uploads/2021/03/Cifras-Actualizadas-de-la-Mineria-2021-Marzo.pdf>
- [2] Explosives, R.Meyer, J.Kohler, A Homburg. Editorial Wiley VCH, 6ta edición 2007.
- [3] Chemistry and Technology of explosives. T. Urbanski. Vol II. Editorial pergamon press, 1965.
- [4] Ayuda en línea “help” de Comsol Multiphysics.