



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**DISEÑO CONCEPTUAL Y SIMULACIÓN DE PROCESOS  
DE CRISTALIZACIÓN DE PERRENATO DE POTASIO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

**PABLO ANDRÉS PÉREZ CHAMORRO**

PROFESOR GUÍA:

JESÚS CASAS DE PRADA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

LUIS CIFUENTES SEVES

FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO DE CHILE

JULIO 2010

*A Dios,  
gracias por el regalo  
maravilloso de la vida*

## **AGRADECIMIENTOS**

A nuestro Padre Dios y a nuestro hermano Jesús, pilares fundamentales de mi existencia donde encuentro fuerzas para seguir adelante. A mi Madre, por ser una amiga y compañera de vida, gracias a ella he logrado todo lo que tengo y lo que soy. A mi abuelo, que ha sido un ejemplo de Padre y una persona en quien puedo confiar. A mi abuela, por los cuidados y la paciencia durante este largo camino. A mi familia en general, por apoyarme en los momentos más difíciles.

Al profesor Jesús Casas, por su guía y consejos en la confección de esta memoria, y por su comprensión. A Gloria Crisóstomo y Loreto Bravo, de los laboratorios de hidrometalurgia y análisis ambiental respectivamente, por su excelente disposición y ayuda para la realización de los experimentos, y en general a todos aquellos que contribuyeron en la realización de este trabajo. A todos los profesores que tuve a lo largo de la carrera, por compartir sus enseñanzas en mi formación profesional.

A todos mis amigos y compañeros de Universidad, gracias por los imborrables momentos vividos a lo largo de años de estudio, en especial a Gonzalo Solís y Christian Sarmiento, excelentes personas y amigos a toda prueba. A todos aquellos que he conocido a lo largo del camino, gracias por compartir experiencias de vida que me han servido para crecer como ser humano.

Y no puedo dejar de agradecer a mi pequeño angelito de luz Sofía, que llegó a nuestro hogar estos últimos años a llenar nuestros corazones de amor y alegría. Gracias hermanita por elegirnos.

## RESUMEN

El renio es uno de los subproductos importantes en la industria del cobre. Nuestro país posee un 48% de la producción mundial, que se comercializa principalmente en forma de perrenatos, que posteriormente son transformados a renio metálico, o bien utilizados en catálisis. Molibdenos y Metales S.A. es el único productor en Chile de perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ). El perrenato de potasio ( $\text{KReO}_4$ ) aparece como una alternativa comercial a este producto, con una tecnología de síntesis más simple y económica.

Esta memoria de título tiene por objeto plantear un diseño conceptual para la producción de perrenato de potasio, utilizando hidróxido de potasio (KOH) como solvente, e identificar condiciones y parámetros de cristalización. Además, en base a lo anterior, proponer una aplicación industrial viable para la producción de este compuesto, en el hasta ahora limitado mercado de sales de renio en Chile.

La metodología de trabajo empleada contempló por una parte el estudio de los procesos de producción disponibles para  $\text{KReO}_4$ , y de esta forma proponer un diseño conceptual para producir el compuesto a partir de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  y KOH. Paralelo a esto, se realizaron pruebas preliminares y pruebas de solubilidad de  $\text{KReO}_4$  en función de la concentración de KOH. Con dicha información, se llevaron a cabo experiencias de cristalización con el fin de identificar parámetros cinéticos relevantes, recrystalizando una solución de  $\text{KReO}_4$  12 g/L y empleando una alimentación de 6  $\text{cm}^3/\text{min}$  de KOH 5N, durante un lapso de 20 minutos, tomando muestras de renio disuelto cada 5 minutos para construir la correspondiente curva de cristalización.

En base al tamaño de la industria del renio en Chile se consideró para el diseño conceptual de este estudio una meta de producción anual de 3,75 t de  $\text{KReO}_4$  grado técnico. Para lo cual se requirió un consumo anual de perrenato de amonio de 4,38 t, 2,28 t de hidróxido de potasio y 80,4  $\text{m}^3$  de agua, con un requerimiento energético de 544 kcal/h.

En base a la curva de solubilidad en el equilibrio fue posible determinar las condiciones de operación para llevar a cabo una experiencia de cristalización a escala de laboratorio. Producto de dicha experiencia se ha establecido la generación de  $\text{KReO}_4$  respecto a KOH adicionado, cuyo valor es de 0,34 g  $\text{KReO}_4/[\text{g/L}]$  KOH, y la generación promedio de  $\text{KReO}_4$  en función del tiempo, 0,57 g  $\text{KReO}_4/\text{min}$ .

Las curvas de equilibrio y cristalización obtenidas permiten establecer una ruta de cristalización para  $\text{KReO}_4$ , que en las condiciones de trabajo descritas contempla 8 etapas, alcanzando un rendimiento de cristalización de 81%.

Finalmente, se sugiere un proceso alternativo para la producción de perrenato de amonio, que comprende producción de perrenato de potasio partiendo del agua de procesos proveniente del circuito de lavado y filtrado de gases, con el empleo de cloruro de potasio como agente precipitante. El diseño contempla una etapa de cristalización y posterior filtrado, donde la solución sucia se recicla al circuito de lavado y los sólidos húmedos pasan a una etapa de sedimentación centrífuga, de manera de eliminar impurezas metálicas del producto.

## TABLA DE CONTENIDO

### CAPITULO I

<b>INTRODUCCION.....</b>	<b>3</b>
1.1. Antecedentes Generales.....	3
1.2. Objetivos .....	4
1.2.1. Objetivos Generales.....	4
1.2.2. Objetivos Específicos.....	4
1.3. Fundamentación General.....	5
1.3.1. Proceso de Obtención de perrenato de potasio .....	5
1.4. Justificación del tema .....	11

### CAPITULO II

<b>ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....</b>	<b>12</b>
2.1. Cristalización.....	12
2.1.1. Etapa de sobresaturación de la solución.....	13
2.1.2. Etapa de nucleación de los cristales .....	13
2.1.3. Etapa de crecimiento de cristales.....	14
2.1.4. Diseño de Cristalizadores .....	15
2.2. Renio.....	18
2.2.1. Propiedades .....	18
2.2.2. Aplicaciones [6] .....	19
2.2.3. Fuentes [6] .....	20
2.2.4. Reservas y Precios .....	22
2.3. Perrenato de Potasio.....	24
2.3.1. Propiedades .....	24

### CAPITULO III

<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>26</b>
3.1. Parte Experimental.....	26
3.1.1. Experimentos de prueba .....	26
3.1.2. Producción de Perrenato de Potasio .....	29
3.1.3. Caracterización .....	31
3.1.4. Cristalización de perrenato de potasio .....	32
3.2. Ingeniería Conceptual .....	34

## **CAPITULO IV**

<b>RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
4.1 Ingeniería Conceptual del Proceso Productivo .....	35
4.1.1 Diagrama de entrada-salida .....	35
4.1.2 Diagrama de bloques del proceso productivo .....	36
4.1.3 Diagrama de Flujos y balances del proceso productivo .....	39
4.1.4 Dimensionamiento de equipos principales .....	42
4.2 Aplicación Industrial .....	45
4.3 Resultados Experimentales.....	47
4.3.1 Determinación de curva de solubilidad.....	47
4.3.2 Pruebas de caracterización de perrenato de potasio .....	48
4.3.3 Experiencia cinética de cristalización .....	57

## **CAPITULO V**

<b>DISCUSIONES</b> .....	<b>62</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>65</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>67</b>

## **CAPITULO VI**

<b>ANEXOS</b> .....	<b>71</b>
Anexo 6.1: Especificaciones productos y materias primas del proceso .....	71
Anexo 6.2: Memoria de Cálculo Balance de Masa .....	74
Anexo 6.3: Memoria de Cálculo Balance de Energía .....	77
Anexo 6.4: Dimensionamiento de equipos principales .....	80
Anexo 6.5: Protocolos de resultados experimentales.....	83
6.5.1 Datos experiencia de determinación de solubilidad .....	83
6.5.2 Determinación de Densidad .....	84
6.5.3 Métodos de microscopía electrónica y análisis químico .....	85
6.5.4 Datos bibliográficos difracción de Rayos X para $KReO_4$ .....	87
6.5.5 Registro datos pruebas de cristalización.....	87

## **CAPITULO I**

### **INTRODUCCION**

#### **1.1. Antecedentes Generales**

El renio es uno de los subproductos importantes dentro de la producción de cobre. Se obtiene a partir de los gases provenientes de la tostación de molibdenita, los cuales son ricos en renio. Los compuestos de renio dentro de la industria son variados de acuerdo a su método de síntesis, entre ellos se cuentan: haluros y oxihaluros, óxidos, sales (perrenatos), ácidos, selenatos y sulfuros, entre otros. Dentro del contexto de estos compuestos, la cristalización de sales a partir de soluciones acuosas por saturación es un método tradicional y simple para lograr la recuperación de metales desde soluciones de lixiviación. En el caso de la cristalización del renio, el principal compuesto producido es el perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ); a su vez, también pueden obtenerse por esta vía compuestos como ácido perrénico ( $\text{HReO}_4$ ), cloruros de renio, y otros perrenatos, tales como: potasio ( $\text{KReO}_4$ ), sodio ( $\text{NaReO}_4$ ), calcio ( $\text{Ca}_2\text{ReO}_4$ ), fierro ( $\text{Fe}_2\text{ReO}_4$ ), por mencionar algunos [36].

El principal productor de perrenatos en Chile es Molibdenos y Metales S.A. (Molymet), el cual comercializa perrenato de amonio. Su principal mercado es Estados Unidos, con un volumen de exportación en el 2008 de 3,75 toneladas, correspondiente al 65% de las exportaciones de este producto [35], vale decir, sus exportaciones alcanzaron las 5,77 toneladas para el año 2008.

La mayor parte de los trabajos documentados respecto de la cristalización de perrenato de amonio y potasio hacen referencia a condiciones aplicadas en los gases provenientes de los hornos de tostación de la industria del molibdeno. Las técnicas de cristalización y las condiciones óptimas para la síntesis de estos compuestos y otras sales se encuentran parcialmente cubiertas en la literatura, existe escasa información referente a la solubilidad de los perrenatos en ambientes ácido y alcalinos y no se

cuenta con información pública relacionada con las cinéticas de los procesos de cristalización.

El trabajo de título en desarrollo tiene por objeto el desarrollo experimental para la determinación de la cinética de la cristalización de perrenato de potasio y, en base a lo anterior y recopilando antecedentes bibliográficos, proponer un diseño conceptual para la producción de este compuesto como alternativa para el hasta ahora limitado mercado del renio en Chile. Se llevará a cabo un diseño conceptual de procesos con sus respectivos balances y dimensionamiento de equipos principales.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivos Generales**

- Desarrollar y evaluar un proceso productivo de perrenato de potasio a nivel de ingeniería conceptual
- Desarrollo experimental de un proceso de cristalización para el perrenato de potasio

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

- Realización de un diseño conceptual de procesos con sus respectivos balances y dimensionamiento de equipos principales
- Síntesis de perrenato de potasio a partir de perrenato de amonio e hidróxido de potasio, a escala de laboratorio
- Desarrollo de métodos experimentales de cristalización del perrenato de potasio
- Encontrar parámetros y definir condiciones óptimas para la obtención del perrenato de potasio
- Determinar los parámetros relevantes para el proceso de cristalización en estudio
- Sugerir una alternativa de proceso viable en la industria de perrenatos, en base a los resultados obtenidos

### 1.3. Fundamentación General

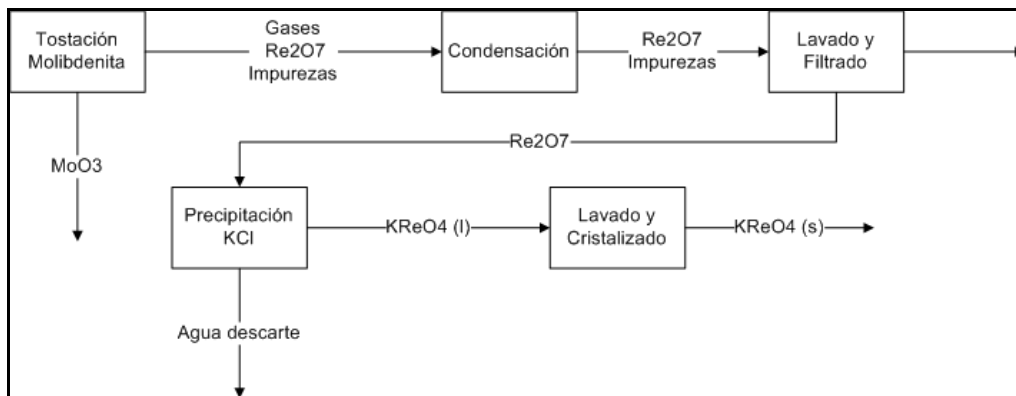
#### 1.3.1. Proceso de Obtención de perrenato de potasio

El proceso moderno de recuperación del renio se inicia en 1947 con el proceso Melaven. Posteriormente es modificado y perfeccionado en “Kennecott Research Center”, que introdujo modificaciones profundas en la tecnología de recuperación del renio, pasando a constituir el actual “proceso Kennecott”, el más usado del mundo [6]. A continuación se describen brevemente ambos procesos:

Proceso Melaven [33].

El renio se volatiliza en forma de heptaóxido de renio ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) en hornos de tipo Hereshoff o tipo fluosólido, donde se tuesta la molibdenita para obtener trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ . Los gases que se desprenden de estos hornos llevan  $\text{Re}_2\text{O}_7$  que se condensan o depositan a lo largo del recorrido que realizan estos gases (ciclones, precipitadores electrostáticos, torres de scrubber, entre otros) depositadas en forma de polvo en los diferentes equipos; se lixivian con agua donde se disuelve el  $\text{Re}_2\text{O}_7$  en forma de ácido perrénico ( $\text{HReO}_4$ ) y heptaóxido hidratado ( $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ), los cuales luego se filtran. El renio disuelto en agua se precipita con cloruro de potasio formándose el perrenato de potasio ( $\text{KReO}_4$ ). Este precipitado se lava y cristaliza varias veces obteniéndose el perrenato de potasio con un 99,8% de pureza aproximada.

Figura 1. Diagrama de bloques para el proceso Melaven de obtención de perrenato de potasio



Tostación de Molibdenita [13].

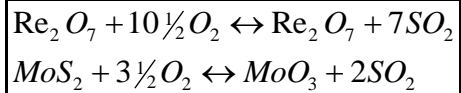
Casi la totalidad de la molibdenita tiene que ser convertida en óxidos de molibdeno para después ser usada en la industria. La tostación se efectúa en hornos tipo Nichols-Herreshoff (N-H), pero también pueden efectuarse en los reactores fluosólidos, donde el concentrado compuesto por partículas finas, está sometido a un contacto más íntimo con el aire. En general se prefiere los hornos tipo N-H o también llamados hornos de pisos, por su efectividad en la separación de óxido de molibdeno y óxido de renio.

En la medida que los concentrados de molibdenita contengan concentraciones de renio, este método de tostación en hornos N-H permite la separación del renio contenido en ellos. El heptaóxido de renio ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) se volatiliza a una temperatura de 350 °C, mientras que el óxido de molibdeno se forma solo a temperaturas sobre 600 °C. Las curvas de formación de  $\text{MoO}_3$  y volatilización de Renio son muy similares, lo cual sugiere que la formación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ocurren bajo similares condiciones de presión parcial de oxígeno y de anhídrido sulfuroso.

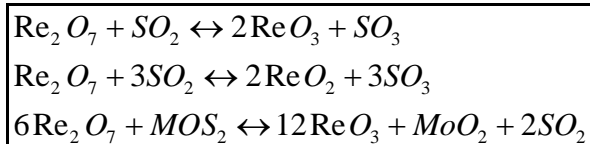
La volatilización del renio ocurre principalmente hacia el final de la eliminación del azufre, y es paralela a la formación de  $\text{MoO}_3$ . Así el enriquecimiento con oxígeno aparece como atractivo para acelerar las últimas etapas de eliminación de azufre. Más

del 90% del renio es volatilizado en estos procesos y el contenido en azufre es inferior al 0,3%.

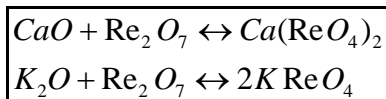
Las reacciones para una oxidación total son:



Una oxidación incompleta durante la tostación implica formación de óxidos de renio con baja valencia ( $\text{ReO}_3$ ,  $\text{ReO}_2$ ), los cuales no son solubles en agua. Altas temperaturas de tostación favorecen la máxima recuperación del renio, ya que sus óxidos de baja valencia estarían en estado gaseoso; sin embargo la temperatura máxima de tostación está limitada a 650 °C, ya que en ese punto el trióxido de molibdeno comienza a tener una presión de vapor significativa, lo cual llevaría a su volatilización y pérdida.



Es posible que el renio quede retenido por una sinterización parcial del material, debido a la formación de una superficie protectora, que a su vez puede ocurrir por un transporte inadecuado de la calcina por los pisos del horno, lo cual se realiza por brazos que mediante rastrillos mueven el material depositado en los pisos. Otro factor que contribuye a la retención de renio en la calcina, es la formación de sales del tipo perrenato de potasio o perrenato de calcio, debido a la reacción del heptaóxido de renio con el óxido alcalino proveniente de impurezas metálicas.



Condensación de gases.

Para recuperar el heptaóxido de renio se aprovecha su alta solubilidad en agua, con lo cual se dispone de un circuito de ciclones, scrubbers y precipitadores electrostáticos para lograr tal efecto.

La temperatura bajo la cual no deben ser enfriados los gases en su paso por los ductos y sistemas reductores (ciclones, precipitadores, entre otros) es 400 °C. Bajo esta temperatura, parte del renio presente en el gas se condensará y será recogido por los colectores de polvo, recirculándolos hacia el horno, restando eficiencia al sistema.

Durante esta etapa se emplea hidróxido de sodio, NaOH, como agente neutralizador de la acidez de la solución, de manera de mejorar la absorción, regulando el pH.

El empleo de agua como solvente de los óxidos de renio gaseosos es conveniente y económico, pero no es recomendable mantener las soluciones en recirculación por tiempo indefinido, debido a la contaminación con fierro, el que debe evitarse en lo posible debido al pH fuertemente ácido de las soluciones.

Los parámetros de mayor importancia que afectan la absorción de los óxidos de renio son los siguientes:

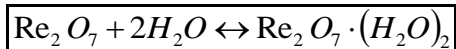
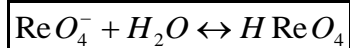
- Influencia de la temperatura de reacción
- Influencia del flujo de aire
- Influencia del pH en la solución

De acuerdo a datos bibliográficos [13], la mayor absorción de renio en forma de óxido se produce a una temperatura de 450°C, un flujo de aire entre 7 a 12 cm<sup>3</sup>/s y un pH de la solución ubicado entre 8 y 10.

Lavado y filtrado.

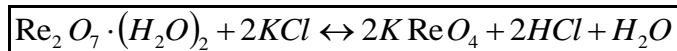
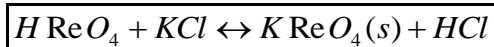
El renio en forma de óxido recuperado en la etapa anterior posee un alto contenido de impurezas, la mayoría productos de la combustión en hornos de tostación. Por ello se realiza un lavado con agua y pasada por un equipo de filtración para aumentar la pureza de la solución rica en renio. En tanto el agua de descarte posee impurezas metálicas, trazas de molibdeno y azufre, los cuales deben ser tratados adecuadamente para su posterior descarga.

La adición de agua a los óxidos de renio promueve la formación de ácido perrénico y óxidos hidratados, mediante las reacciones:



Precipitación con KCl.

La solución de ácido perrénico se deposita en un estanque agitado donde se adiciona cloruro de potasio en solución, para precipitar perrenato de potasio mediante las siguientes reacciones:



La reacción se controla midiendo el pH de la solución básica. El pH óptimo para la precipitación de perrenato de potasio se encuentra entre 9 y 10.

El perrenato de potasio húmedo sigue a etapas terminales del proceso, en tanto que el agua de descarte que contiene alto contenido de cloruros debe ser tratada para ser descargada acorde a la normativa ambiental vigente.

Lavado y cristalizado.

Previo a su comercialización, el perrenato de potasio pasa por una etapa de lavado y cristalizado. El lavado permite reducir las trazas de cloro que arrastra el perrenato de la etapa anterior.

Proceso Kennecott [6].

El cambio fundamental que se llevó a cabo en este nuevo proceso fue emplear la técnica del intercambio iónico en la recuperación del renio de la solución concentrada. Se distinguen las siguientes etapas:

Los gases provienen de los hornos de tostación de molibdenita previo paso por ciclones y precipitador electrostático. Se hacen pasar por lavadoras de agua, operación que se repite varias veces hasta que la concentración del renio en el agua suba a 10 g/L. En la recirculación de agua, ésta absorbe los gases que se desprenden del horno como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , entre otros, y también arrastra el polvo que no se pudo eliminar en los ciclones y precipitadores. El agua se filtra para eliminar estas partículas de polvo.

La solución limpia de polvo y rica en  $\text{Re}_2\text{O}_7$  se vacía a un estanque de madera, donde se adiciona soda cáustica y ceniza de soda hasta obtener una solución de pH 6. A continuación se oxida con hipoclorito de calcio y se acondiciona la solución con álcalis hasta un pH 10. La solución así preparada se deja reposar (toda una noche) con el objeto que precipiten algunas sales contaminantes como las sales de hierro.

Al día siguiente, la solución clara se decanta y se envía a las columnas de intercambio iónico. La resina cargada en la columna de intercambio iónico se lava con solución de sulfocianuro de amonio ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ) disolviendo el renio en forma de perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ), el cual se concentra y cristaliza. El perrenato de amonio es un producto comercial del cual se puede obtener renio metálico en polvo, el cual puede compactarse por métodos metalúrgicos.

#### 1.4. Justificación del tema

La realización de este estudio se justifica en base a los siguientes criterios:

- La minería en Chile ha sido históricamente la principal actividad económica del país, por lo cual la investigación en dicha área productiva representa un aporte importante en la búsqueda de mejorar la explotación minera y desarrollar nuevos productos que fomenten la utilidad en esta área
- Actualmente, la investigación del renio en Chile se concentra principalmente en aspectos químicos básicos y electroquímicos, por lo cual es necesario llevar a cabo investigaciones orientadas a la ingeniería y a la producción de compuestos de renio
- La escasez de información relacionada con la producción de perrenatos y específicamente sobre la cinética de formación de los mismos
- El alto valor de mercado que posee actualmente el renio, que lo ubica en el estatus de metal precioso la par con compuestos como platino, titanio, entre otros. La producción de este metal como subproducto en yacimientos mineros contribuye al beneficio económico de la empresa. Destacar que Chile es actualmente el principal productor de Renio, con más del 45% de la producción mundial

**Tabla 1. Producción de Renio metálico en Chile, período 2001-2008**

Año	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Producción Anual (t)	16	15,7	20,1	21,3	20,5	19,8	22,9	27,6

- Para este estudio se analizará la producción de perrenato de potasio como alternativa de comercialización del principal producto comercial del cual se puede obtener renio metálico en polvo que se puede compactar por métodos metalúrgicos, el cual es perrenato de amonio. Esta investigación se orienta a la búsqueda de condiciones de operación de obtención de perrenato de potasio, con la posibilidad de incluir modificaciones en el proceso actualmente conocido

## **CAPITULO II**

### **ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

#### **2.1. Cristalización**

La cristalización [15] es una operación unitaria por medio de la cual se separa un componente de una fase líquida a través de la formación de estructuras moleculares conocidas como cristales, los cuales precipitan dentro de la solución. Todo producto químico que se comercialice en forma de polvos o cristales necesita pasar por esta operación dentro de su determinado proceso de obtención. En particular, la cristalización suele ubicarse entre las etapas de evaporación o de secado de cristales y envasado.

Toda sal o compuesto químico disuelto en algún solvente en fase líquida puede ser precipitada por cristalización bajo ciertas condiciones de concentración y temperatura, que dependen de las propiedades que presente la solución, tales como solubilidad, viscosidad, entre otras.

La dependencia de la solubilidad de un sólido respecto de la temperatura puede presentar importantes variaciones, lo cual permite desarrollar un método para obtener sustancias puras a partir de mezclas. La cristalización fraccionada es la separación de una mezcla de sustancias en sus componentes puros con base en sus diferentes solubilidades, y es el método más usado en experiencias a escala de laboratorio. La cristalización fraccionada funciona mejor si el compuesto que se va a purificar posee una curva de solubilidad pronunciada, es decir, si es mucho más soluble en altas temperaturas. La cristalización fraccionada también funciona si la cantidad de impurezas en la disolución es relativamente pequeña.

En general la formación de una fase sólida cristalina puede ser visualizada por medio de tres (3) etapas básicas:

- Etapa de sobresaturación de la solución

- Etapa de nucleación de los cristales
- Etapa de crecimiento de los cristales

### **2.1.1. Etapa de sobresaturación de la solución**

Todo compuesto sólido se forma por cristalización a partir de una solución acuosa sólo cuando se excede el límite de solubilidad en las condiciones de concentración de solutos y temperatura a las que se encuentra. Esta sobresaturación es la variable más importante en la formación de cristales, la cual decrece a medida que disminuye la solubilidad de las sales. Debido a esto, las características propias de la sal determinan si una cristalización es simple, compleja, o si genera fases anhidras o hidratadas.

### **2.1.2. Etapa de nucleación de los cristales**

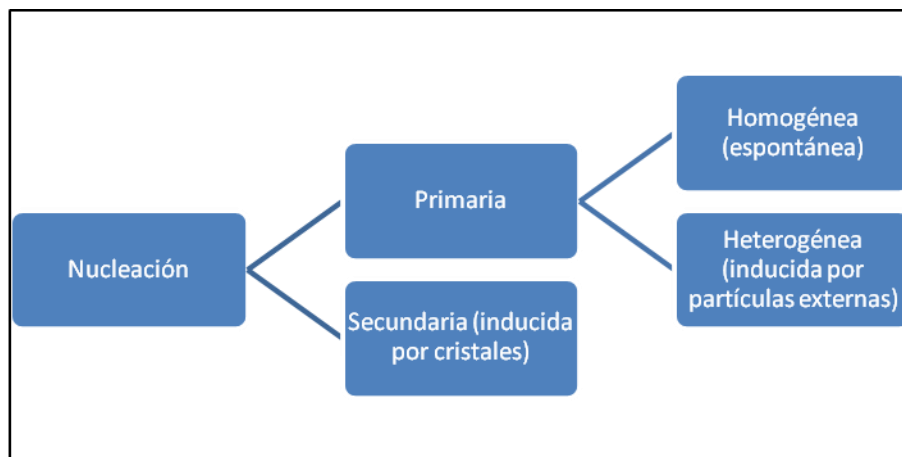
De forma de asegurar el crecimiento de cristales en una solución sobresaturada, esta debe contener un número de pequeñas partículas sólidas llamadas comúnmente como semillas o núcleos. La nucleación se induce principalmente por agitación mecánica, fricción o aplicación de altas presiones en la solución. De acuerdo a la evolución del proceso, la nucleación puede ser: primaria, la cual hace referencia a sistemas que no contienen materia cristalina; secundaria, donde la nucleación se produce en la vecindad de los cristales presentes en un sistema supersaturado. A su vez, la nucleación primaria puede acontecer de forma tanto homogénea como heterogénea.

En el caso de una nucleación primaria homogénea el mecanismo de formación es aún desconocido, por tratarse de un proceso dificultoso, ya que no sólo las moléculas tienen que coagular y resistir la tendencia a la redisolución, sino que tiene que llegar a posicionarse dentro de un reticulado que las fije. Las zonas donde los niveles de energía crecen permiten el desarrollo de este fenómeno, las cuales son muy difíciles de deducir en una operación hidrometalúrgica.

La nucleación primaria heterogénea, en tanto, ocurre con frecuencia debido a la presencia de partículas extrañas, en general polvo atmosférico.

La nucleación secundaria es principalmente de tipo heterogéneo, ya que en este caso la solución sobresaturada es inoculada en forma deliberada con pequeños cristales del material a cristalizar. De esta forma es posible mantener el control sobre el tamaño y distribución granulométrica del producto.

**Figura 2. Clasificación de mecanismos de nucleación**



### **2.1.3. Etapa de crecimiento de cristales**

Luego de la nucleación, cada semilla comienza a extenderse transformándose en cristales de mayor tamaño. Los cristales son de diferente forma según la velocidad de crecimiento correspondiente, que depende de la naturaleza química del compuesto.

Dentro de esta etapa, una variable importante es el llamado tiempo de inducción, que corresponde al tiempo transcurrido entre la sobresaturación y la aparición de los primeros cristales. Esta variable es función del grado de saturación, agitación, presencia de impurezas, viscosidad, densidad, entre otros.

La forma de los cristales puede modificarse controlando la velocidad de enfriamiento o evaporación, el grado de sobresaturación, pH y nivel de impurezas presentes.

#### **2.1.4. Diseño de Cristalizadores**

El diseño de un proceso de cristalización [26] implica una serie de consideraciones o conocimientos previos, es necesario plantear:

- Balances de materia del sistema
- Balance de energía térmica del sistema
- Hidrodinámica
- Cinética de nucleación
- Cinética de crecimiento

Los primeros tres criterios deciden el método de operación y tipo de equipo empleado, los dos últimos definen las dimensiones del cristizador y la calidad del producto. En este apartado se presentan los tipos más importantes para la cristalización a partir de disoluciones.

Una posible clasificación de los equipos de cristalización puede basarse en el modo de producir sobresaturación en el sistema:

- Enfriamiento de una disolución en la que la solubilidad de ese componente aumente con la temperatura (éste es el caso más general) o calentamiento de una disolución donde la solubilidad del componente disminuya al aumentar la temperatura. Presenta la desventaja de que en sistemas muy solubles permanece aún mucho soluto en el disolvente
- Evaporación de disolvente. Cuando la solubilidad de un soluto en el disolvente no varía apreciablemente con la temperatura se puede conseguir la sobresaturación eliminando disolvente. Normalmente el calor se proporciona a través de un cambiador de calor que aprovecha el calor latente de una corriente

de vapor al condensar. Suele emplearse si la solubilidad es poco sensible a la temperatura

- **Cristalización a vacío.** Se realiza un enfriamiento flash debido a una evaporación adiabática del disolvente, la sobresaturación se obtiene por evaporación y enfriamiento simultáneos de la corriente de alimentación cuando ésta entra en el cristalizador debido a la baja presión existente en el interior del mismo. Este método resulta atractivo si la solubilidad depende fuertemente de la temperatura
- **Precipitación por mezcla directa o reacción química.** Precipita un producto sólido como resultado de la reacción química entre gases y/o líquidos. La precipitación sucede debido a que las fases gaseosas o líquidas se sobresaturan respecto al componente sólido. Esta precipitación puede transformarse en un proceso de cristalización realizando un control cuidadoso del grado de sobresaturación. La elección del método de mezcla de los reactivos es muy importante y resulta clave evitar zonas de excesiva sobresaturación. La secuencia de mezcla de los reactivos puede ser de importancia crítica
- **Drowning-out.** Una disolución puede sobresaturarse, respecto a un soluto dado, añadiendo una sustancia que reduzca la solubilidad del soluto en el disolvente. La sustancia añadida, que puede ser líquido, sólido o gas se suele denominar precipitante y la operación es conocida por gran variedad de términos. Más correctamente debiera utilizarse el término “salting-out” cuando la sobresaturación se obtiene añadiendo una sal a la disolución y “drowning-out” cuando se precipitan electrólitos desde disoluciones acuosas mediante la adición de disolventes orgánicos miscibles con el disolvente original
- **Otras técnicas:** la sobresaturación puede generarse aplicando técnicas menos convencionales como la ósmosis inversa donde las especies iónicas son transportadas selectivamente a través de una membrana o los cambios de presión

Existen otras posibles clasificaciones de los cristalizadores industriales de acuerdo a:

- Modo de operación: la más sencilla y evidente es aquella que trata su modo de operación, es decir, batch, semicontinuo o continuo. El batch resulta un diseño más simple, pero precisa un mayor control para conseguir la distribución de tamaños deseada. En tanto que en continuo se obtienen grandes producciones. Esta clasificación resulta de especial utilidad desde el punto de vista teórico, para el tratamiento analítico y la modelación matemática de los cristalizadores
- Método de contacto entre cristales y disolución sobresaturada:
  - Con circulación del licor: la suspensión de cristales forma un lecho fluidizado y es retenida en una zona definida mientras el líquido libre de cristales circula fuera del sistema y es sobresaturado normalmente por enfriamiento o evaporación en otra zona definida. La distribución de tamaños de cristal varía con la velocidad y el flujo de la solución
  - Con circulación del magma: trabajan con una mayor velocidad de circulación que provoca una recirculación de la suspensión de cristales a través de la zona generadora de sobresaturación en el cristalizador. Pueden operar en forma continua o batch e ir acompañados de clasificación de producto con y sin destrucción de finos. Son los más empleados hoy en día
  - Mecánicos: con un agitador que, además, actúa impidiendo que los cristales se adhieran a la superficie refrigerante. El intercambio de calor entre la suspensión y el líquido refrigerante se realiza directamente a través de una camisa o doble pared
  - Tanques: funcionan en batch, con o sin agitación. Son los más antiguos. Los cristales presentan gran cantidad de oclusiones. Se usan cuando lo que interesa es el licor madre y, en ocasiones en la industria farmacéutica y de química fina

Algunos cristalizadores utilizan dispositivos de clasificación de tamaños con el fin de retener los pequeños cristales en la zona de crecimiento y permitir que solamente los cristales de un tamaño mínimo especificado salgan de la unidad como producto. Otros segregan los finos inmediatamente después de la nucleación para reducir el número de núcleos presentes con el fin de que puedan crecer los demás.

## **2.2. Renio**

### **2.2.1. Propiedades**

El renio metálico en estado puro tiene un color blanco platinado, en estado de polvo fino presenta un color que varía del gris al café oscuro. Es muy dúctil y tenaz. En sus propiedades físicas presenta grandes semejanzas con el molibdeno y el tungsteno.

En cuanto a sus propiedades químicas, al igual que el molibdeno, no se oxida a temperatura ambiente, pero a temperaturas sobre 400°C, se oxida formando el heptaóxido de renio ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ), el cual es fácilmente soluble en agua y alcohol. Estas propiedades se aprovechan en la recuperación del renio.

Este metal puede cambiar de una valencia a otra, lo que le confiere buenas propiedades como catalizador. Se conocen varios isótopos radioactivos obtenidos artificialmente. Posee una vida media de  $4 \times 10^{12}$  años y el producto de descomposición final es el osmio, que puede ser usado para calcular edades o tiempos de de formaciones geológicas.

El renio es atacado por el ácido clorhídrico y el ácido nítrico. El ácido sulfúrico lo ataca a elevadas temperaturas. Posee una alta gravedad específica de 21, el doble del molibdeno y 50% más alto que el mercurio. Su alto punto de fusión como asimismo el punto de ebullición, le confieren buenas propiedades como metal refractario. Su módulo de elasticidad y propiedades mecánicas tienen valores aproximadamente comparables a las del hierro.

**Tabla 2. Propiedades del Renio [28]**

Propiedad	Valor
Número Atómico	75
Masa Atómica (u)	186,21
Radio Atómico (Å)	1,37
Punto de Fusión (°C)	3.180
Punto de Ebullición (°C)	5.870
Gravedad Específica	21,02
Coefficiente Medio de Expansión (20 - 1000 °C) ·10 <sup>-6</sup>	6,8
Calor Específico (20 °C) (cal/g·°C)	0,032
Resistencia Eléctrica (20 °C) (Ω·cm·10 <sup>-6</sup> )	21,1
Conductividad Eléctrica (m <sup>-1</sup> ·Ω <sup>-1</sup> )	5,42×10 <sup>6</sup>
Módulo de Young (20 °C) (kg/m)	47.000
Constante de Richardson (cm <sup>-2</sup> T <sup>-2</sup> )	52
Estructura Cristalina	Hexagonal
Isótopos	185; 187
Estado de Oxidación	-1,0, +1, +2, +3, +4, +5, +6, +7

### 2.2.2. Aplicaciones [6]

Uso en industrias químicas como catalizador: debido a su comportamiento multivalente que se lleva a cabo con mucha facilidad, permite que el renio tenga muy buenas propiedades como catalizador, similares al catalizador bimetálico platino-rodio. Como catalizador se usa en procesos de hidrogenación, deshidrogenación, oxidación, reformación, polimerización, cracking, isomerización, entre otros. A modo de ejemplo, se usa en reacciones de oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. En la actualidad está siendo reemplazado por platino y estaño. Dentro de la producción total de renio, cerca del 70% se destina a la fabricación de catalizadores.

Uso del renio metálico en aleaciones y partes instrumentales: el renio metálico se aprovecha en forma de polvo para compactarlo y darle finalmente diferentes usos, por ejemplo láminas, barras, alambres, tubos, etc. La obtención de estos productos es lenta y difícil porque a temperaturas sobre 350 °C se forma óxido de renio ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) y por esta razón debe trabajarse en frío. Es posible obtener productos de alta pureza (mayores a 99.985%). Las principales aleaciones se obtienen con dos o más de los metales siguientes: platino, molibdeno, tungsteno, cromo, fierro, níquel, cobalto y tantalio. Con estas aleaciones, el renio mejora las propiedades mecánicas y de plasticidad, además de conferir propiedades anticorrosivas. Para la obtención de estas aleaciones se suelen usar renio metálico o algunos compuestos como el perrenato de amonio ( $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ) y el perrenato de potasio ( $\text{KReO}_4$ ), prefiriéndose el primero por el efecto contaminante del potasio en algunos tipos de aleaciones. La combinación de renio con tungsteno o molibdeno aumenta en forma considerable la ductilidad de estas aleaciones y permite la fabricación de finísimos filamentos usados en el campo electrónico: lámparas, válvulas termoiónicas, rectificadores en equipos de alta frecuencia, termocuplas, entre otros.

En la actualidad se investigan nuevos usos para el renio, de manera de aprovechar sus excelentes propiedades como metal refractario, fácil e trabajar como asimismo lo fácil que puede cambiar de valencia química para obtener nuevos productos.

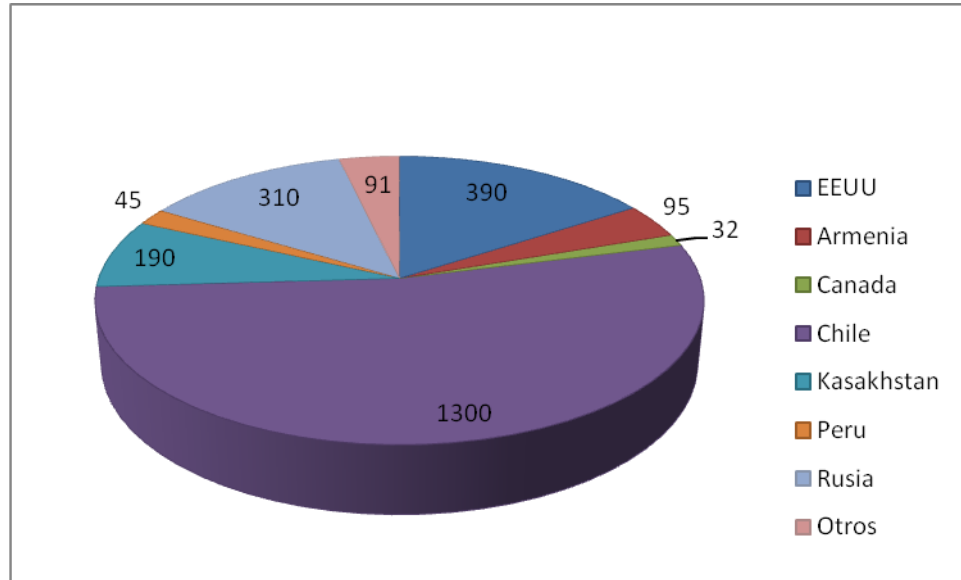
### **2.2.3. Fuentes [6]**

La cantidad de renio en la corteza terrestre se estima en 0,001 g/t, comparado con 2,5 g/t de molibdeno y 70 g/t de cobre. Es escaso y se encuentra como un metal isomórfico acompañante del molibdeno, específicamente asociado a la estructura molecular de la molibdenita,  $\text{MoS}_2$ . La extracción principal proviene de yacimientos de cobre porfírico, ya que en estos casos el contenido de este metal varía de 80 a 2.000 g/t (el contenido en renio se calcula en base a 100% de  $\text{MoS}_2$ ). Se considera el renio desde un punto de vista comercial como un subproducto del cobre asociado siempre a la molibdenita, de la cual se obtiene renio por tostación.

**Tabla 3. Contenido de renio en concentrados de molibdenita en diversos lugares del mundo (base en concentrados 100% MoS<sub>2</sub>) [13]**

Yacimiento	Ubicación	Renio, g/t
Chuquicamata	Chile	230
El Salvador	Chile	570
El Teniente	Chile	440-580
Climax	Estados Unidos	2-5
Questa	Estados Unidos	12
Bingham	Estados Unidos	360
Chino	Estados Unidos	800
Mc Gill	Estados Unidos	1.650
Miami	Estados Unidos	200
Bagdad	Estados Unidos	200
Kounrad	Kazakstán	400
Almalik	Uzbekistán	230
Kalmakyr	Uzbekistán	290
Aigedor	Armenia	1.000
Kshindarinsk	Armenia	250
Kadzharam	Armenia	200
Cananea	México	700
Lainedzhaur	Suecia	2.500
Knaben	Noruega	10
Mansgeld	Alemania	100

Figura 3. Reservas mundiales de renio (t) estimadas en el año 2009 [35]

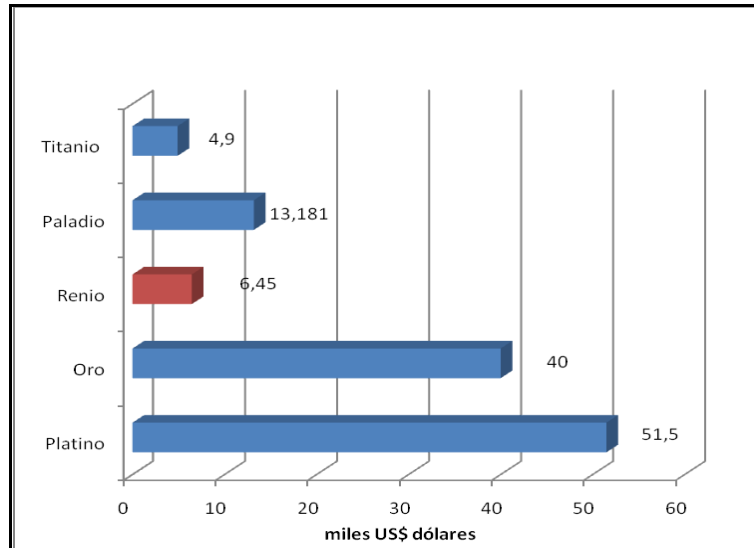


#### 2.2.4. Reservas y Precios

Chile es el mayor productor de renio, con el 47,9% de la producción mundial el año 2009, y proyectando un 49% para el año 2010. Actualmente, su valor comercial está cerca de US\$ 6.500/kg, comparable con otros metales, tales como el paladio (US\$ 13.200/kg), platino (US\$ 51.500/kg), oro (US\$ 40.000/kg) [18].

Las reservas mundiales de renio se encuentran en depósitos de cobre porfíricos. Las reservas en Chile se localizan en la zona norte del país, en tanto que las reservas mundiales se consideran en las diez mil toneladas, existiendo en Chile una reserva estimada de 2.500 toneladas.

**Figura 4. Comparativa de precios de metales de alto valor para el mes de Abril de 2009 [18]**

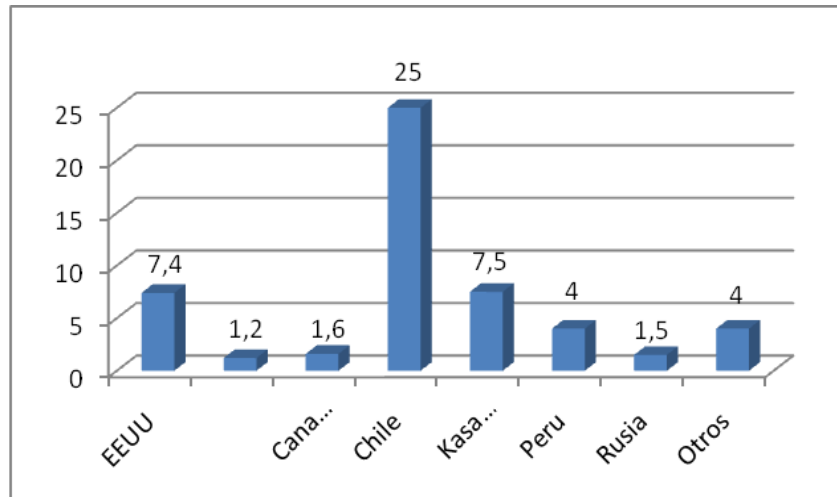


La producción de renio se ha incrementado en los últimos años, superando las 52 toneladas en el 2009. Los mayores productores son Chile (47,9%), Kazakstán (14,4%), USA (14,2%) y Perú (7,7%).

**Tabla 4. Producción de renio por países (en t/año). Período 2001-2009 [35]**

País	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Armenia	0,75	0,08	1	1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Canadá	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6
Chile	16	15,7	20,1	21,3	20,5	19,8	22,9	27,6	25
Kazakstán	2,5	2,6	2,6	5	8	8	7,7	7,7	7,5
Perú	5	5	5	5	5	5	5	5	4
Rusia	1,2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,5	1,5
EEUU	5	3,4	3,4	5,9	7,1	8,1	7,1	7,9	7,4
Otros	0,59	1	1	1	1	2	4	4	4
<b>Total</b>	<b>32,74</b>	<b>30,88</b>	<b>36,2</b>	<b>42,3</b>	<b>45,9</b>	<b>47,2</b>	<b>51</b>	<b>56,7</b>	<b>52,2</b>

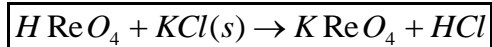
Figura 5. Producción anual de renio año 2009 (en toneladas)



## 2.3. Perrenato de Potasio

### 2.3.1. Propiedades

El perrenato de potasio es una de las sales del ácido perrénico, posee un estado de oxidación +7 y se ha determinado que es estable en un amplio rango de pH. Puede precipitar a partir de soluciones con el empleo de cationes orgánicos. De las sales alcalinas de perrenatos, el  $KReO_4$  es el más común y se emplea de base en la recuperación de compuestos de renio de yacimientos y residuos de laboratorio. Se puede sintetizar a partir de ácido perrénico:



El perrenato de potasio se utiliza para obtener renio metálico vía reducción mediante hidrógeno de la sal, precipitando el ión perrenato ( $ReO_4^-$ ) de una solución oxidada. También se utiliza para preparar aleaciones de renio con otros metales, y para análisis de agua en determinación de trazas de metales.

Figura 6. Síntesis de compuestos de renio a partir de perrenato de potasio [24]

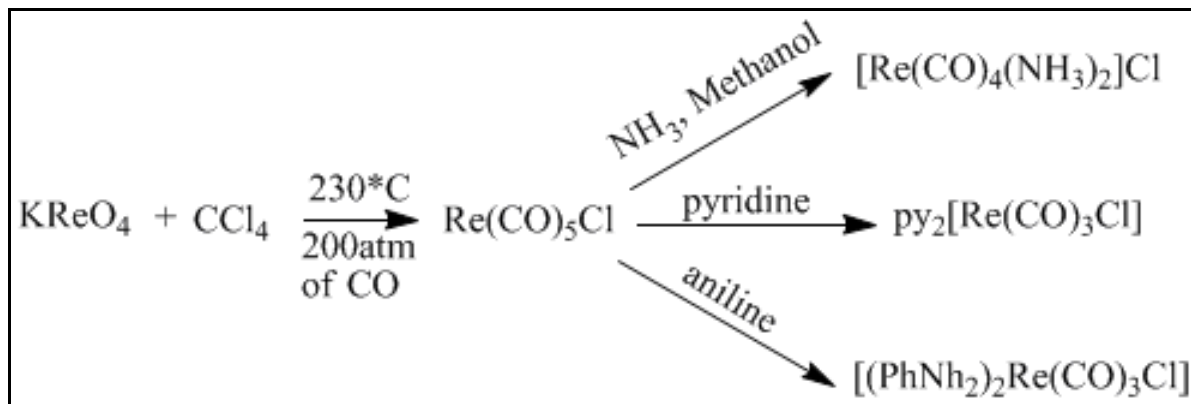


Tabla 5. Propiedades de perrenato de potasio [25]

Propiedad	Valor
Estado Físico	Sólido
Estructura cristalina	Tetragonal
Apariencia	Polvo Blanco Cristalino
Punto de Ebullición (760 mmHg) (°C)	1.370
Punto de Fusión (°C)	550
Densidad (25 °C) (kg/L)	4,87
Solubilidad en agua (30 °C) (g/L)	14,7
Fórmula Molecular	KReO <sub>4</sub>
Masa Molecular (g/mol)	289,29

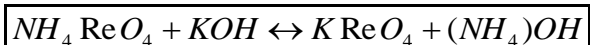
El precio de comercialización del perrenato de potasio se fija de acuerdo a su contenido en renio y el precio de éste. En general el contenido de renio para el perrenato que se comercializa fluctúa entre el 60 a 70%.

## CAPITULO III

### METODOLOGIA

#### 3.1. Parte Experimental

Dado que en el laboratorio no se contó con perrenato de potasio comercial para llevar a cabo las experiencias de cristalización, este debió producirse a partir de perrenato de amonio e hidróxido de sodio, a través de la siguiente reacción:



Dado que esta reacción no se encuentra públicamente documentada, se procedieron a realizar experimentos de prueba a fin de determinar una técnica de producción que permitiese obtener  $KReO_4$  de alta pureza (con bajas trazas de amonio) y lograr un alto rendimiento.

##### 3.1.1. Experimentos de prueba

Experimento A. Precipitación de  $KReO_4$  a partir de solución de 60 g/L  $NH_4ReO_4$  y KOH 5N.

Se utilizaron 20 cm<sup>3</sup>  $NH_4ReO_4$  60 g/L, por ende se emplean 1,2 g de perrenato de amonio.

Montaje: se colocaron 20 cm<sup>3</sup> de perrenato de amonio en vaso precipitado, el cual se mantuvo agitado. En una bureta se añade KOH por goteo hasta observar formación de  $KReO_4$  y se registra el volumen utilizado. Se añade mayor cantidad de KOH para asegurar la reacción.

Resultados:

$$V^{KOH} = 0,2 \text{ cm}^3$$

Se satura la solución hasta  $V^{\text{KOH}} = 1,2 \text{ cm}^3$

Cantidad de  $\text{KReO}_4$  obtenido:  $M_{\text{KReO}_4} = 0,98 \text{ g}$

Rendimiento con respecto a  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ : 82 %

Contaminación por amonio: 0,30%

Notas: no se registró pH de la reacción, filtrado y lavado con agua y acetona, secado en estufa por espacio de aproximadamente 30 minutos a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Experimento B. Precipitación de  $\text{KReO}_4$  a partir de solución de 60 g/L  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  y KOH 5N a pH 10.

Se utilizaron  $40 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  60 g/L, por ende se emplean 2,4 g de perrenato de amonio.

Montaje: se colocaron  $40 \text{ cm}^3$  de perrenato de amonio en vaso precipitado, el cual se mantuvo agitado. Se monta un electrodo de pH para registrar la evolución de este a medida que se añade la base. En una bureta se añade KOH por goteo hasta observar formación de  $\text{KReO}_4$  y se registra el volumen utilizado. Se añade KOH hasta registrar pH 10.

Resultados:

**Tabla 6. Resultados experimento de prueba B**

Estado	pH	Volumen KOH utilizado ( $\text{cm}^3$ )
Inicial	6,1	0
Formación cristales	8,1	0,2
Final	10,6	1,6

Cantidad de  $\text{KReO}_4$  obtenido:  $M_{\text{KReO}_4} = 1,72 \text{ g}$

Rendimiento con respecto a  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ : 72 %

Contaminación por amonio: 0,3 %

Notas: lavado y filtrado con agua y acetona, secado en estufa por más de 18 horas (lo que podría explicar el menor rendimiento respecto a la experiencia A). El valor de pH inicial de la solución de perrenato de amonio. Misma presencia de amonio con respecto a experiencia A.

Experimento C. Precipitación de  $\text{KReO}_4$  a partir de solución de 60 g/L  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  y KOH 5N a pH 10, con posterior evaporación parcial de solución para remover amonio

Se utilizó 20  $\text{cm}^3$   $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  60 g/L, por ende se emplean 1,2 g de perrenato de amonio.

Montaje: se colocaron 20  $\text{cm}^3$  de perrenato de amonio en vaso precipitado, el cual se mantiene agitado. Se monta un electrodo de pH para registrar la evolución de este a medida que se añade la base. En una bureta se añade KOH por goteo hasta observar formación de  $\text{KReO}_4$  y se registra el volumen utilizado. Se añade KOH hasta registrar pH 10. Una vez terminada la reacción se retira la agitación y se procede a evaporar parcialmente la solución empleando plato calefactor.

Resultados:

**Tabla 7. Resultados experimento de prueba C**

Estado	pH	Volumen KOH utilizado ( $\text{cm}^3$ )
Inicial	4,9	0
Formación cristales	8,2	0,2
Final	11,2	1,1

Cantidad de  $\text{KReO}_4$  obtenido:  $M_{\text{KReO}_4} = 0,95$  g

Rendimiento con respecto a  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ : 79 %

Contaminación por amonio: 0,05 %

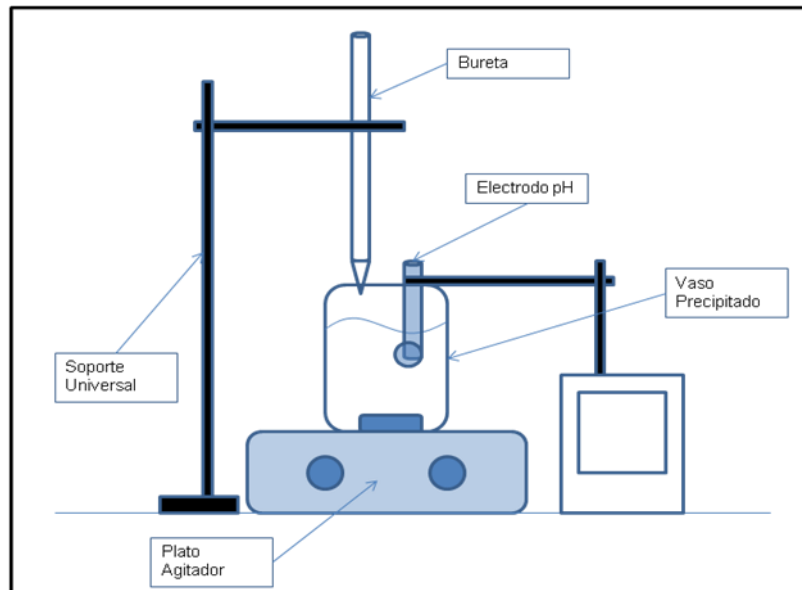
Notas: se evaporó parcialmente para eliminar amonio de la solución. Filtrado y lavado con agua y acetona. Secado en estufa por lapso de 20 horas. Efectivamente al evaporar se elimina el contenido de amonio hasta niveles casi indetectables. Rendimiento menor respecto a experiencia A podría deberse a pérdida de producto en la evaporación, además de un tiempo de secado mayor.

Dada la pureza de los cristales, se ha considerado usar el procedimiento del experimento C, precipitación de  $\text{KReO}_4$  a partir de solución de 60 g/L  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  y  $\text{KOH}$  5N a pH 10, con posterior evaporación parcial de solución para remover amonio, para producir 150 gramos de  $\text{KReO}_4$  para caracterización y pruebas de cristalización, las cuales se detallan precedentemente en este documento.

### **3.1.2. Producción de Perrenato de Potasio**

Con el fin de producir un stock de 150 gramos de  $\text{KReO}_4$  se requieren 3 litros de perrenato de amonio en solución 60 g/L, vale decir, 180 gramos de  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . Además se preparó una solución de  $\text{KOH}$  5N para acondicionar la solución sobre pH 10. Una vez ocurrida la reacción, se evapora parcialmente en plato calefactor (aproximadamente un 40% del volumen de la solución) para reducir el contenido de amonio. La solución posteriormente se deja enfriar para luego filtrarla usando agua y acetona. El polvo filtrado se deja secar en estufa a temperatura de 36 °C. La Figura 7 representa el esquema de montaje experimental.

Figura 7. Montaje experimental producción de perrenato de potasio



Para lo cual se emplearon los siguientes materiales:

- Agitador magnético
- Bureta 50 cm<sup>3</sup>
- Electrodo pH
- Estufa
- Filtro bomba
- Matraz quitasato 500 cm<sup>3</sup>
- Matraz aforado de 1.000 cm<sup>3</sup>
- Plato calefactor con agitación
- Soporte universal
- Vaso precipitado de 500 y 1.000 cm<sup>3</sup>

De manera de facilitar el secado de los cristales, la producción se hizo en 5 corridas experimentales, variando el volumen inicial de perrenato de amonio. Es así que en la corrida 1 se hicieron reaccionar 400 cm<sup>3</sup>; en la corrida 2 600 cm<sup>3</sup>; las corridas

3 y 4 con 500 cm<sup>3</sup> de solución cada una; y la corrida 5 se hicieron reaccionar 1.000 cm<sup>3</sup>.

Bajo las condiciones de trabajo descritas, se registraron los siguientes valores:

**Tabla 8. Resultados producción perrenato de potasio**

Corrida	Solución NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> inicial (cm <sup>3</sup> )	pH final	Volumen KOH utilizado (cm <sup>3</sup> )	KReO <sub>4</sub> producido (g)	Rendimiento respecto al contenido de NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> inicial (%)
# 1	400	10,14	18,9	19,46	81
# 2	600	10,18	27,6	30,98	87
# 3	500	10,18	24,8	25,74	86
# 4	500	10,18	24,7	24,85	83
# 5	1.000	10,2	50,5	52, 40	87

Al homogeneizar el producto, se obtuvieron 154,04 g de KReO<sub>4</sub>, lo que da un rendimiento de 86 % respecto a los 180 g iniciales de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>.

### 3.1.3. Caracterización

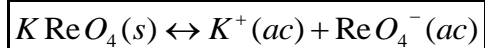
Una vez sintetizado el perrenato de potasio, este fue sometido a las siguientes pruebas para su caracterización:

- Contenido de amonio
- Análisis de especies químicas, contenido de Renio y Potasio
- Humedad
- Estructura cristalina (IR, DRX)
- Densidad
- Morfología
- Tamaños
- Solubilidad en agua y en KOH, a 25 °C. Determinación de curva de solubilidad en el equilibrio

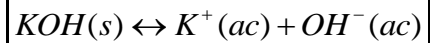
Los resultados de estas pruebas se encuentran en la sección 4.4.2 Pruebas de caracterización de perrenato de potasio de este documento.

#### 3.1.4. Cristalización de perrenato de potasio

A partir de las curvas de solubilidad construidas durante la caracterización del producto, se establecen las condiciones de trabajo para la experiencia de cristalización. En particular el proceso desarrollado consistió en cristalizar por sobresaturación en condiciones estándar (25 °C y 1 atm), manipulando el contenido de KOH y  $KReO_4$  en solución, de manera de forzar electroquímicamente el equilibrio de la reacción:

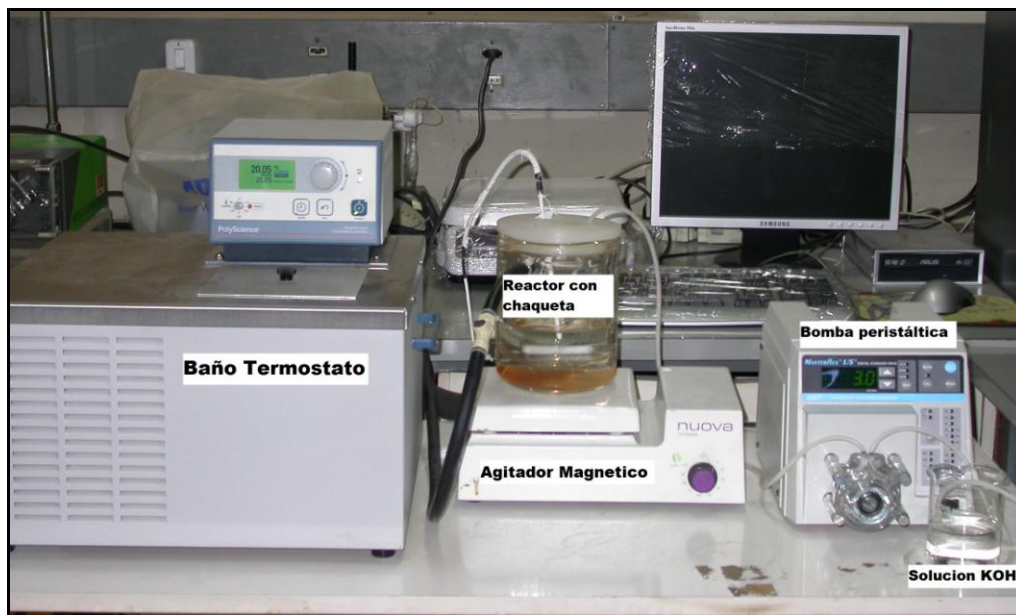


Hacia la izquierda (formación de cristales). El contenido de KOH en solución aporta los iones  $K^+$  para forzar la formación del sólido:



El montaje experimental es el que se presenta en la figura 8:

Figura 8. Montaje experiencia cinética de cristalización de perrenato de potasio



Materiales:

- Agitador magnético
- Bomba dosificadora
- Baño termostato
- Electrodo pH
- Plato agitador
- Pipeta de 5 cm<sup>3</sup>
- Termómetro
- Vaso precipitado 500 cm<sup>3</sup> con chaqueta de circulación de agua

Para la experiencia de cristalización se preparó una solución inicial de  $\text{KReO}_4$  12 g/L y una solución de hidróxido de potasio KOH 5N.

Se utilizaron 300 cm<sup>3</sup> de  $\text{KReO}_4$  12 g/L, por ende se emplearon 3,6 g de perrenato de potasio.

Montaje: se agregan los 300 cm<sup>3</sup> de solución de KReO<sub>4</sub> en el vaso agitado, el cual se mantiene constante a una temperatura de 25° C que se controla periódicamente con la ayuda de un termómetro. Se adiciona, con la ayuda de una bomba, la solución de KOH 5N con un caudal de 6 cm<sup>3</sup>/min durante un lapso de 20 minutos. Se controla el pH de la solución durante la experiencia. Cada 5 minutos se toman muestras de 5 cm<sup>3</sup> de la solución, para registrar la solubilidad y llevar a cabo análisis de contenido de renio. El perrenato de potasio filtrado se deja secar en estufa a 40 °C, para análisis posteriores.

### **3.2. Ingeniería Conceptual**

Para la realización de la ingeniería conceptual establecida como uno de los objetivos de este trabajo de título, se considera la siguiente metodología:

- Recopilación de antecedentes bibliográficos relevantes: se establecen parámetros y variables de interés dentro del proceso. Se construye un diagrama de entrada-salida que permita una primera aproximación al diseño. Se determina una meta de producción anual para el producto de comercialización
- Reconocimiento de etapas principales y construcción de diagrama de bloques del proceso, de forma de identificar las especies y corrientes involucradas en el sistema
- Dimensionamiento de equipos principales del proceso en base a los puntos anteriores y apoyados en balances correspondientes
- Confección de un diagrama de flujos del proceso que permita identificar todas las corrientes del proceso diseñado

## CAPITULO IV

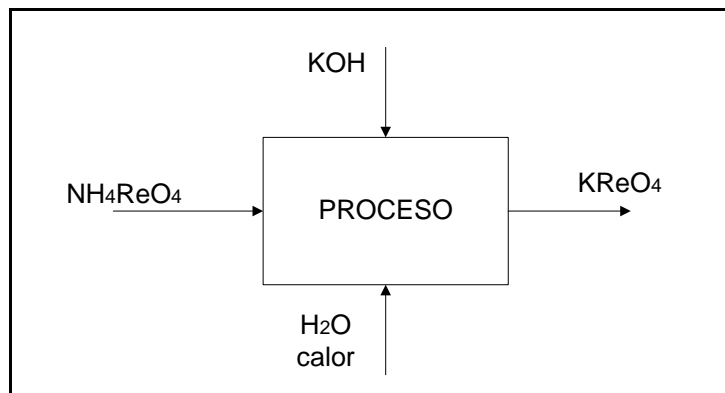
### RESULTADOS

#### 4.1 Ingeniería Conceptual del Proceso Productivo

##### 4.1.1 Diagrama de entrada-salida

El proceso productivo propuesto, a partir de la investigación llevada a cabo, considera la elaboración de perrenato de potasio a partir de perrenato de amonio e hidróxido de potasio.

Figura 9. Diagrama entrada-salida proceso productivo



Materias primas:  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $\text{KOH}$

Insumos:  $\text{H}_2\text{O}$ , energía (calor)

Producto:  $\text{KReO}_4$

La siguiente tabla resume los principales requerimientos del proceso, en virtud del análisis efectuado en este trabajo:

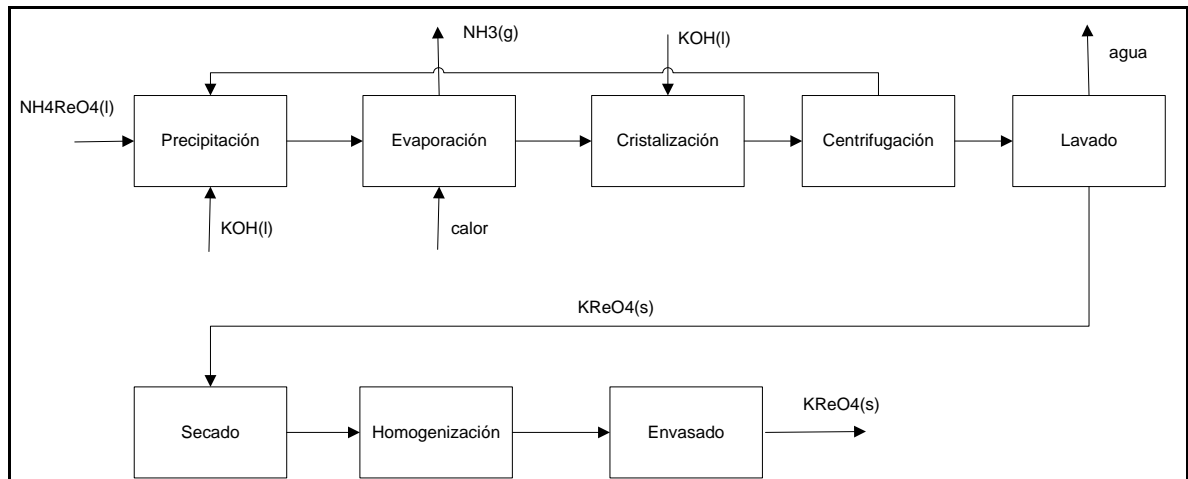
**Tabla 9. Requerimientos principales del proceso productivo**

Meta producción	3,75	t/año KReO4
Producción KReO4	0,43	kg/h
Requerimiento NH4ReO4	0,50	kg/h
Requerimiento KOH	0,26	kg/h
Requerimiento Agua	9,18	L/h
Requerimiento Energético	544,2	kcal/h

#### 4.1.2 Diagrama de bloques del proceso productivo

A partir del estudio de la metodología experimental llevada a cabo precedentemente, se construye el diagrama de bloques del proceso de producción de perrenato de potasio, a partir de perrenato de amonio:

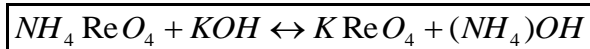
**Figura 10. Diagrama de bloques proceso productivo**



A continuación se detallan brevemente cada uno de los procesos involucrados:

### Precipitación.

En esta primera etapa del proceso, se alimenta en un reactor agitado una solución de perrenato de amonio  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  60 g/L, al cual se adiciona hidróxido de potasio KOH 5N para precipitar perrenato de potasio  $\text{KReO}_4$ , mediante la reacción:



La reacción ocurre en condiciones estándar, esto es, 1 atm y 25 °C, y se lleva a cabo en condiciones básicas, con un índice de pH de 10. Además de la alimentación fresca, se hace recircular una solución diluida de proceso proveniente de una etapa de centrifugación precedente.

### Evaporación.

El precipitado obtenido de la etapa anterior es un perrenato de potasio con trazas importantes de amonio, el cual debe ser removido para obtener un producto comercializable. Para esto, se adiciona calor al reactor de manera de evaporar una fracción de la solución, con lo cual se remueve el contenido de amonio, que sale del reactor en forma de gas amoníaco. De acuerdo a pruebas experimentales (ver Sección 3.1.1. Experimentos de prueba de este documento) al evaporar un 40% v/v de la solución se asegura un contenido de amonio en el producto inferior al 0,1%.

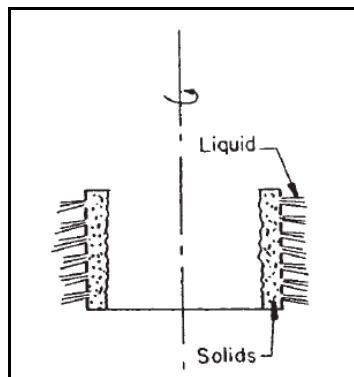
### Cristalización.

La solución proveniente de la etapa de evaporación posee una alta solubilidad por efecto de la temperatura, por lo cual se requiere una etapa de cristalización para precipitar nuevamente el sólido, ahora con bajas trazas de amonio. El método de cristalización utilizado es el método conocido "salting-out" (ver Sección 2.1. Cristalización) utilizando para ello hidróxido de potasio KOH 5N para precipitar los sólidos.

Centrifugación [19].

Las centrifugas son equipos de separación sólido-líquido, que emplean el principio de fuerza centrífuga para propiciar la separación. Existen dos tipos de centrifugas: de sedimentación, las cuales requieren de una diferencia de densidades entre las dos fases, y de filtros, en las cuales la fase sólida es retenida en una membrana permeable a través del cual el líquido pasa libremente. La Figura 11. Principio de centrifuga con canasta rotatoria perforada, muestra el principio de acción de una centrifuga de canasto rotatorio perforado, en la cual la pared del canasto es perforada y cubierta con un filtro capaz de retener las partículas. Prácticamente todo el líquido fluye hacia afuera, dejando en la cesta una torta de sólidos con baja humedad.

**Figura 11. Principio de centrifuga con canasta rotatoria perforada**



Dentro de las centrifugas de filtros existen diversos equipos, los cuales difieren principalmente en si la alimentación es batch, intermitente o continua, y en la manera en la cual los sólidos son removidos de la cesta.

El líquido que sale de la centrifuga posee una baja concentración de perrenato de potasio, el cual es recirculado a la etapa de precipitación para mejorar la eficiencia del proceso.

Lavado.

La torta de sólidos proveniente de la etapa de centrifugación pasa a una etapa de lavado para eliminar posibles impurezas del transporte y manejo del sólido.

Secado.

Los sólidos provenientes de la etapa de lavado se hacen circular por un secador para remover la humedad contenida en los cristales, para cumplir con los requerimientos de comercialización de un producto seco.

Homogenización.

Los cristales secos deben pasar por una etapa de clasificación de tamaños para asegurar un producto homogéneo acorde con el valor comercial. El equipo comúnmente utilizado para llevar a cabo esta operación es un equipo Tamizado.

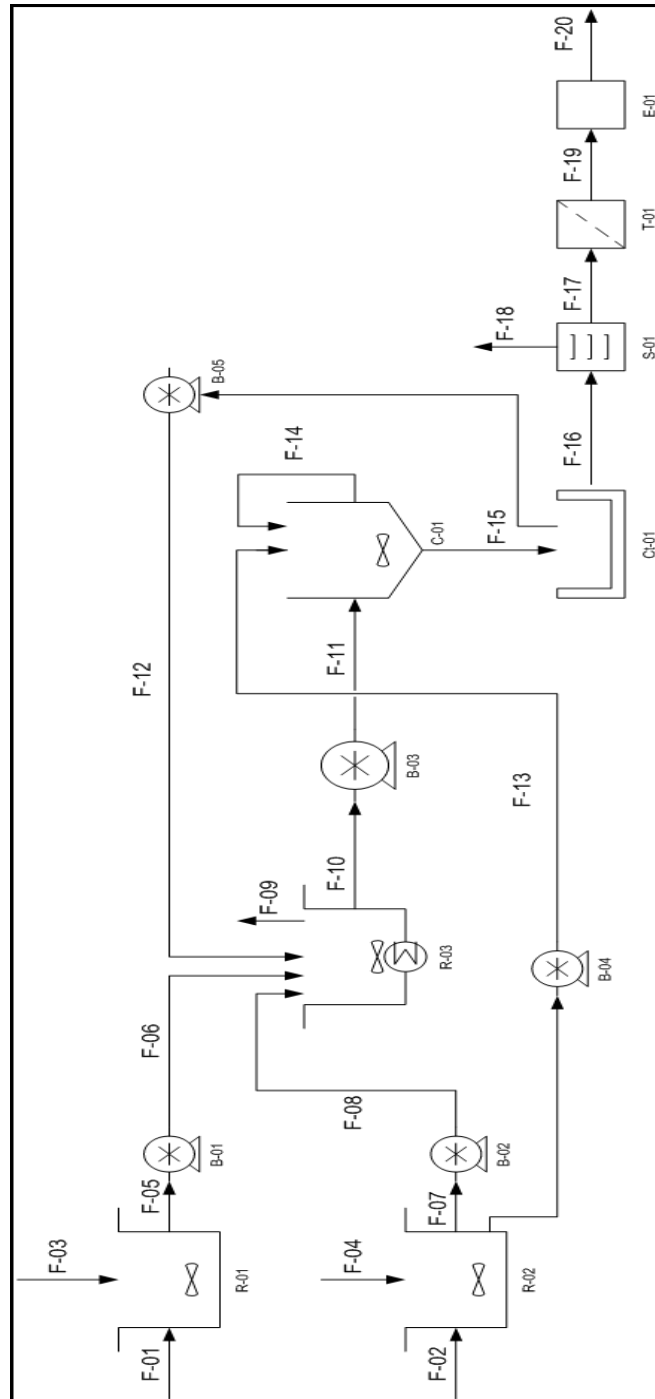
Envasado.

Los cristales finalmente se envasan adecuadamente para su distribución y venta posterior.

#### **4.1.3 Diagrama de Flujos y balances del proceso productivo**

La siguiente figura corresponde al diagrama de flujos del proceso propuesto:

Figura 12. Diagrama de flujos del proceso productivo



La tabla 10 resume los equipos involucrados en el proceso:

**Tabla 10. Detalle equipos de proceso**

Código	Equipo
B-01	Bomba impulsora
B-02	Bomba impulsora
B-03	Bomba impulsora
B-04	Bomba impulsora
B-05	Bomba impulsora
C-01	Cristalizador
Ct-01	Centrífuga tipo filtro
E-01	Envasado
R-01	Reactor agitado
R-02	Reactor agitado
R-03	Reactor agitado con serpentín interno
S-01	Secador
T-01	Tamizado

La tabla siguiente resume los valores de las corrientes del diagrama de flujos del proceso, a partir del balance de masa realizado (ver Sección Anexo 6.2: Memoria de Cálculo Balance de Masa)

**Tabla 11. Valor de corrientes del proceso productivo**

Corriente	F-01	F-02	F-03	F-04	F-05	F-06	F-07	F-08	F-09	F-10	F-11	F-12	F-13	F-14	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20
NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> (kg/h)	0,50	-	-	-	0,50	0,50	-	-	-	0,08	0,08	0,002	-	0,01	0,002	-	-	-	-	-
KOH (kg/h)	-	0,37	-	-	-	-	0,12	0,12	-	0,12	0,12	-	0,15	-	-	-	-	-	-	-
KReO <sub>4</sub> (kg/h)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,43	0,43	-	-	-	0,43	0,43	0,43	-	0,43	0,43
H <sub>2</sub> O (L/h)	-	-	8,39	2,93	8,39	8,39	0,78	0,78	-	10,74	10,74	8,72	2,15	3,22	12,89	0,09	-	0,09	-	-
NH <sub>3</sub> (kg/h)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

En cuanto al requerimiento energético del proceso, es necesario adicionar calor para evaporar un 40% de la solución, en la etapa de evaporación. Asimismo, se requiere calor para remover la humedad de los cristales en la etapa de secado. La memoria de cálculo se encuentra en la Sección Anexo 6.3: Memoria de Cálculo Balance de Energía.

**Tabla 12. Requerimiento energético del proceso**

Corriente	Calor requerido (kcal/h)
F-10	537,3
F-17	6,93
Total	544,2

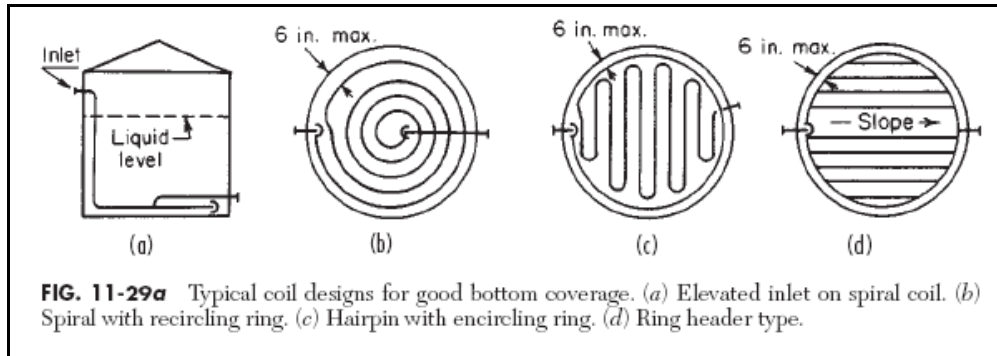
#### **4.1.4 Dimensionamiento de equipos principales**

Los equipos principales considerados para llevar a cabo el dimensionamiento son: el reactor agitado con serpentín interno (R-03), el cristizador (C-01) y el secador (S-01). El detalle de los cálculos se encuentra en la sección Anexo 6.4: Dimensionamiento de equipos principales.

Reactor Agitado con Serpentín interno (R-03).

El reactor requerido es uno de tipo cerrado, con salida para gases, y con serpentín interno (ver Figura 13. Diseños de serpentín interno para reactores [19]) para evaporar parcialmente la solución. El tipo de combustible para evaporar será vapor, el cual circula dentro del serpentín.

Figura 13. Diseños de serpentín interno para reactores [19]



La tabla siguiente muestra los resultados del dimensionamiento del equipo señalado:

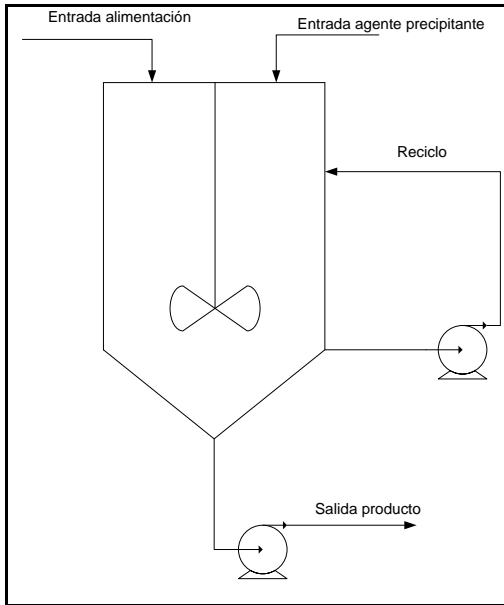
Tabla 13. Parámetros diseño reactor agitado con serpentín interno

Parámetro	Valor
Tiempo de residencia	1 h
Volumen reactor	0,02 m <sup>3</sup>
Diámetro reactor	0,24 m
Altura reactor	0,48 m
Área transferencia serpentín	0,02 m <sup>2</sup>

Cristalizador (C-01).

A continuación se propone un diseño de cristalizador para cumplir con los requerimientos del proceso:

**Figura 14. Esquema cristalizador para proceso productivo**



**Tabla 14. Parámetros diseño cristalizador**

Parámetro	Valor	Unidad
Flujo a tratar	10,7	L/h
Volumen cristalizador	15,5	L
Tiempo residencia	1	H
Concentración producto a cristalizar	39,9	g/L
Tamaño cristales producto (aproximado)	30	µm

Secador (S-01).

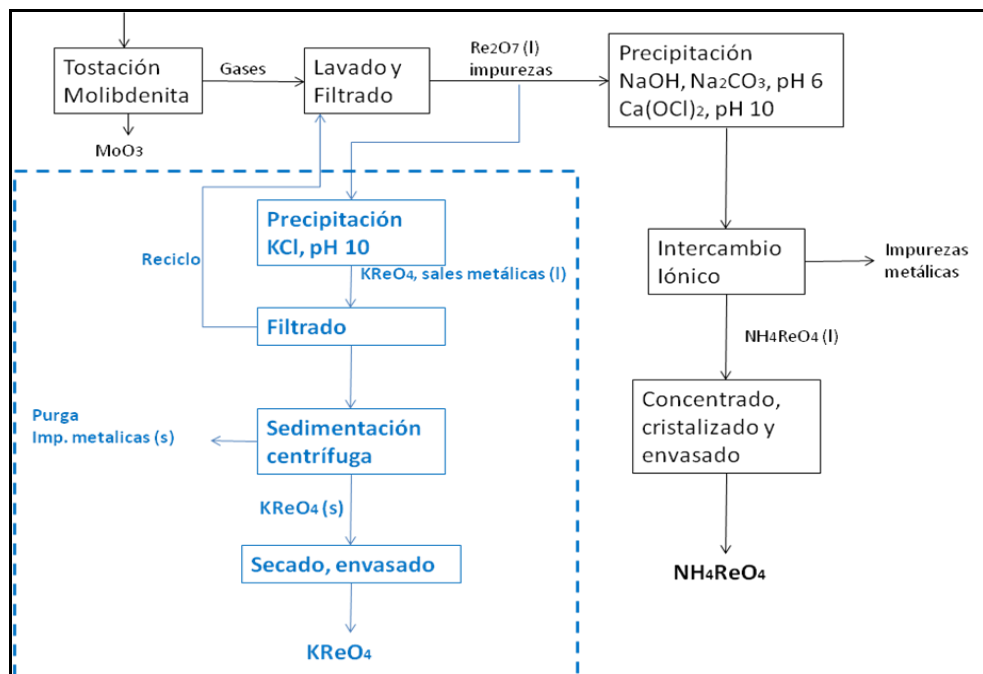
En cuanto al equipo de secado, existen variadas ofertas dentro del mercado. Este equipo no se dimensionará en esta memoria puesto que su elección queda sujeta a solicitud directa con proveedores del área, los cuales ofrecen un secador acorde a las características del producto a tratar.

## 4.2 Aplicación Industrial

Como se ha mencionado precedentemente, la producción de renio tanto en Chile como a nivel mundial se orienta preferentemente a la síntesis de perrenato de amonio, mediante el proceso Kennecott. En este apartado se propone una alternativa dentro del circuito del proceso usado para producir perrenato de potasio para su comercialización.

La figura 15 muestra un diagrama de bloques para el proceso sugerido, en base a los estudios realizados en este trabajo:

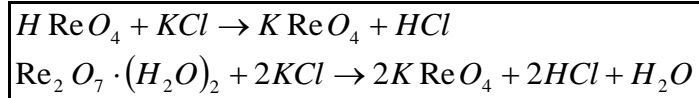
Figura 15. Diagrama de bloques para aplicación industrial sugerida



Precipitación KCl, pH 10.

Posterior a las etapas de tostación y lavado/filtrado se tiene un agua de procesos con una concentración de renio de 10 g/L, acompañado de impurezas metálicas disueltas. El renio proveniente de la tostación se encuentra preferentemente

en forma de heptaóxido ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) el cual en forma acuosa se presenta de dos maneras [27]: en su forma hidratada ( $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ) y en forma de ácido perrénico,  $\text{HReO}_4$ . La adición de cloruro de potasio,  $\text{KCl}$ , reacciona con estos compuestos, cristalizando el perrenato de potasio:



Se sugiere el uso de  $\text{KCl}$ , en desmedro de hidróxido de potasio  $\text{KOH}$  (compuesto con el cual se llevaron a cabo las experiencias de laboratorio y cristalización), argumentando el impacto económico en el proceso (US\$ 2/kg [20] para  $\text{KCl}$ , contra US\$ 40/kg [21] para  $\text{KOH}$ ). El uso de  $\text{KCl}$  queda sujeto a pruebas de laboratorio, ya que puede tener un comportamiento diferente respecto de  $\text{KOH}$ .

Como se dijo, el renio cristaliza en forma de perrenato de potasio, junto con otras impurezas metálicas que pasan a una etapa de filtrado para eliminar agua. Esta agua, con alto contenido en ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ , se recicla hacia el circuito de lavado y filtrado de gases del proceso original, de manera de disminuir el contenido de ácido que podría afectar la cristalización.

Los sólidos húmedos provenientes del filtrado pasan a una etapa de separación de sólidos, de manera de descartar las impurezas metálicas que precipitan junto con el perrenato de potasio. Se sugiere el uso de sedimentación centrífuga [31], previo análisis de contenido y tamaño de sales presentes.

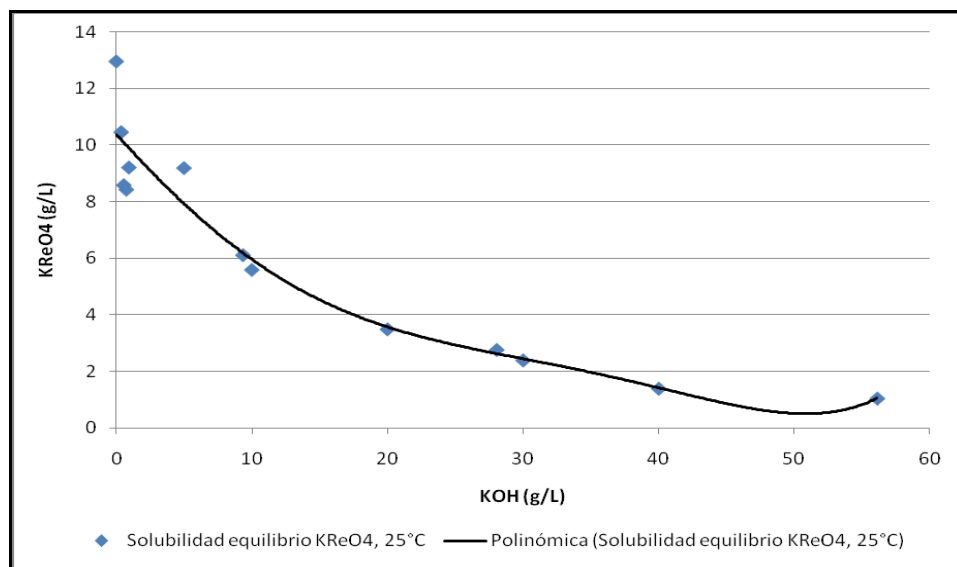
Las impurezas metálicas se descartan, en tanto el perrenato de potasio pasa a etapas terminales de secado y envasado para su comercialización.

### 4.3 Resultados Experimentales

#### 4.3.1 Determinación de curva de solubilidad

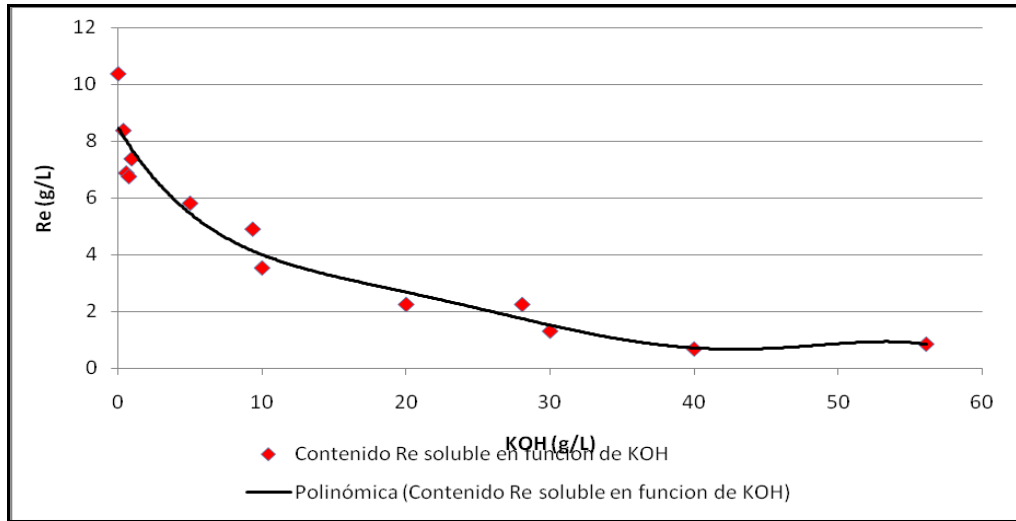
En base a las experiencias realizadas en laboratorio, fue posible determinar empíricamente la solubilidad del perrenato de potasio en hidróxido de potasio, KOH, a 25 °C. La figura 16 muestra la curva de equilibrio, construida con datos obtenidos a partir de 60 días de iniciado el experimento (para detalles sobre datos y metodología, ver Anexo 6.6: Protocolos de resultados experimentales):

Figura 16. Curva de equilibrio de  $KReO_4$  en KOH, 25 °C



La figura 17 muestra ahora la curva de equilibrio en función de la cantidad de renio disuelto en la solución:

Figura 17. Curva de equilibrio de  $KReO_4$  en KOH, 25 °C



A partir de lo anterior, es posible concluir que la solubilidad de  $KReO_4$  en agua (concentración de KOH de 0 g/L) en el equilibrio es de 12,54 g/L.

Tabla 15. Comparación entre solubilidad de  $KReO_4$  en agua obtenida y datos bibliográficos

Solubilidad Empírica (g/L)	12,54
Solubilidad bibliografía (g/L)	14,7
% variación respecto a bibliografía	14,7 %

#### 4.4.2 Pruebas de caracterización de perrenato de potasio

Densidad.

Se llevó a cabo una prueba de densidad en el laboratorio del perrenato obtenido luego de la experiencia de cristalización. El valor registrado fue de 4,64 kg/L a 25 °C.

**Tabla 16. Comparación entre densidad obtenida y datos bibliográficos**

Densidad Empírica (kg/L)	4,64
Densidad bibliografía (kg/L)	4,87
% variación respecto a bibliografía	4,7 %

Humedad.

La humedad del producto obtenido, bajo las condiciones de operación descritas en la sección 3.1.4 Cristalización de Perrenato de Potasio, fue de 0,2 %

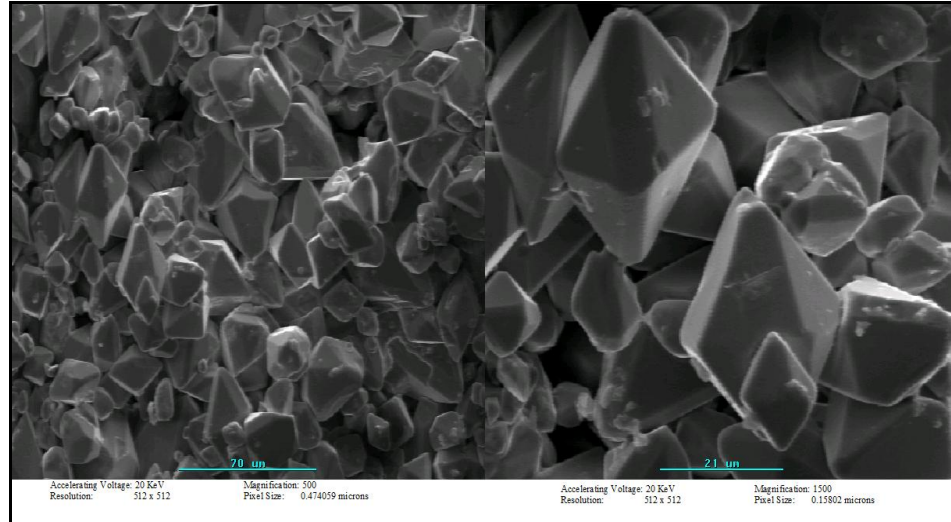
Contenido de Amonio.

La cantidad de amonio detectada en el producto fue de 0,03%.

Análisis de estructura cristalina.

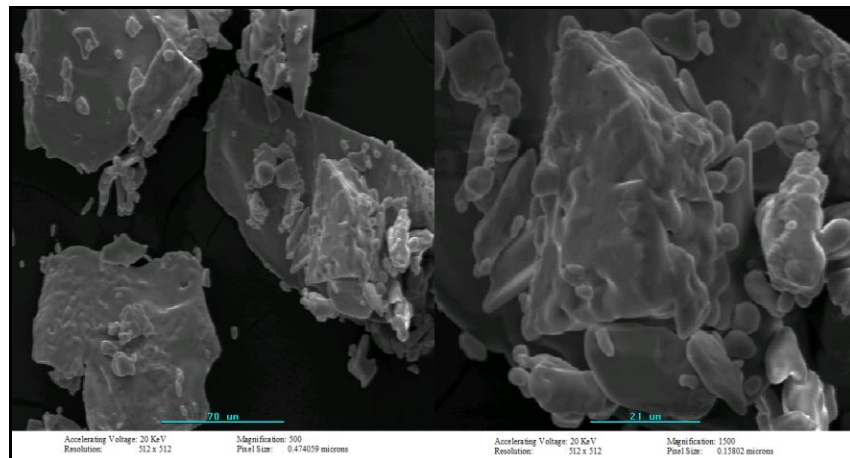
Para caracterizar los cristales de perrenato de potasio obtenidos en laboratorio, se llevó a cabo un análisis de microscopía electrónica de electrones secundarios, realizado en el laboratorio SIMET-USACH, de la Universidad de Santiago de Chile (descripción del método en Sección 6.5.3 Métodos de microscopía electrónica y análisis químico). Las siguientes figuras muestran imágenes de cristales obtenidos a escala microscópica:

**Figura 18. Microscopía óptica cristales  $KReO_4$  obtenidos por experiencia de cristalización**



Las imágenes de la figura 18 corresponden a perrenato de potasio obtenido a partir de perrenato de amonio e hidróxido de potasio 5 N, a 25 °C y pH de operación 10, que fue posteriormente filtrado y evaporado parcialmente, tal como se describe en la experiencia C en la sección 3.1.1. Experimentos de prueba.

**Figura 19. Microscopía electrónica de cristales de  $KReO_4$  obtenidos a escala de laboratorio**



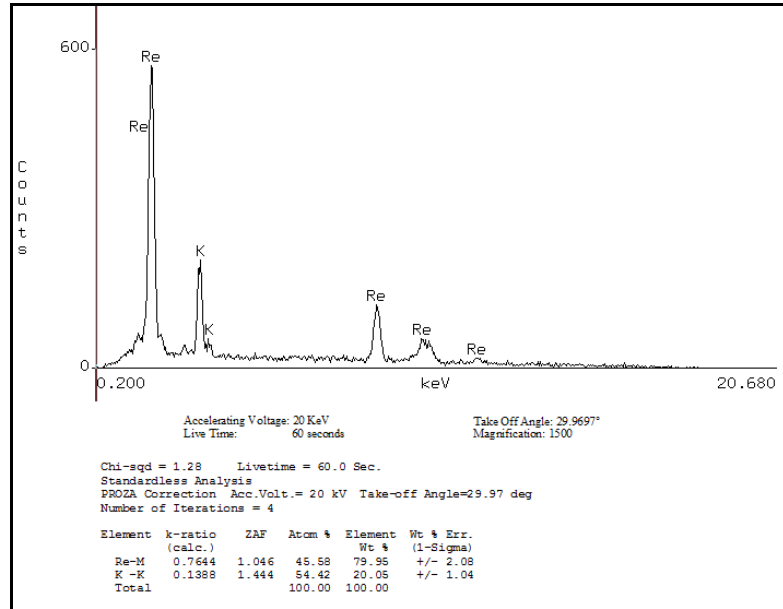
La figura 19 corresponde a cristales de perrenato de potasio obtenido a partir de perrenato de amonio e hidróxido de potasio 5 N, a 25 °C, sin control de pH, que fue posteriormente filtrado y secado en estufa a 50 °C por 30 minutos tal como se describe en la experiencia A en la sección 3.1.1. Experimentos de prueba.

De acuerdo a las imágenes de la figura 18, se puede observar que los cristales sintetizados poseen una estructura tetragonal y un tamaño de cristal estimado en torno a los 30  $\mu\text{m}$ . No se encontraron registros en la literatura acerca del tamaño de cristales de  $\text{KReO}_4$  para comparar resultados.

#### Análisis de Especies Químicas.

Conjuntamente a la obtención de imágenes para los cristales de  $\text{KReO}_4$ , se llevo a cabo análisis de especies vía microsonda EDS (Energy Dispersive Spectrometers), en el mismo laboratorio SIMET-USACH, a fin de determinar la especiación química del producto. A continuación se muestran los resultados del análisis:

**Figura 20. Análisis de especies químicas a cristales de  $\text{KReO}_4$  obtenidos en experiencia de cristalización**



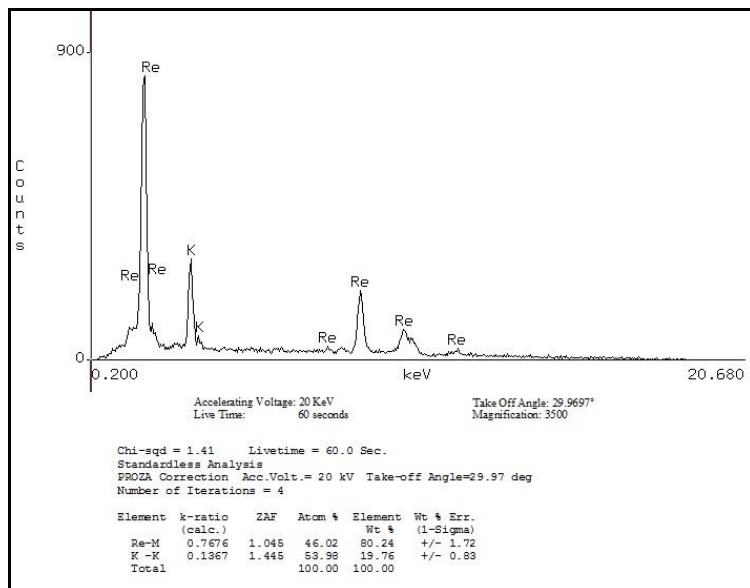
De donde es posible desprender la especiación química de la especie:

**Tabla 17. Especiación química de  $\text{KReO}_4$  obtenido a partir de experiencia de cristalización**

Elemento	% en peso	% de error (1-sigma)
Re	79,95	+/- 2,08
K	20,05	+/- 1,04

De la misma forma, se llevó a cabo el mismo análisis para la otra muestra de cristales:

Figura 21. Análisis de especies químicas a cristales de  $KReO_4$  obtenidos a escala de laboratorio



Donde la especiación química correspondiente es:

Tabla 18. Especiación química de  $KReO_4$  obtenido a escala de laboratorio

Elemento	% en peso	% de error (1-sigma)
Re	80,24	+/- 1,72
K	19,76	+/- 0,83

A la luz de los resultados, se asume una especiación química del perrenato de potasio producido con un 80% p/p de renio y 20% p/p de potasio.

Análisis de espectro infrarrojo (IR).

Paralelo a los análisis de microscopía electrónica, se realizaron análisis IR de ambos productos, realizados en el laboratorio de Química Inorgánica del Departamento de Química Básica de la Universidad de Chile. Los resultados se detallan a continuación:

Figura 22. Diagrama IR a cristales de  $\text{KReO}_4$  obtenidos en experiencia de cristalización

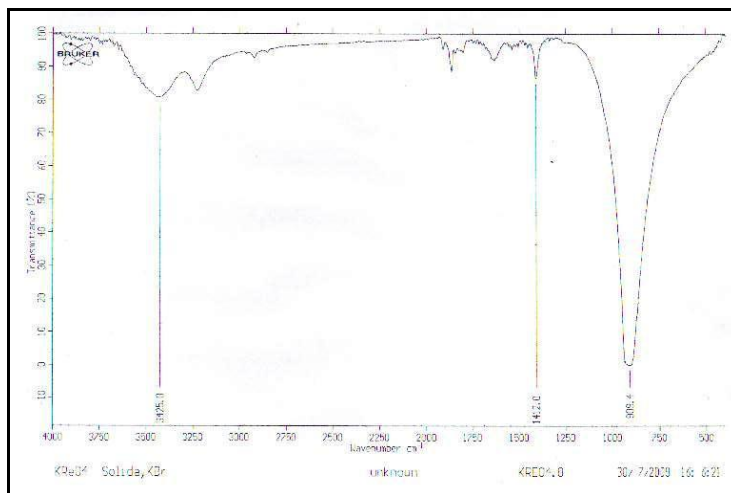
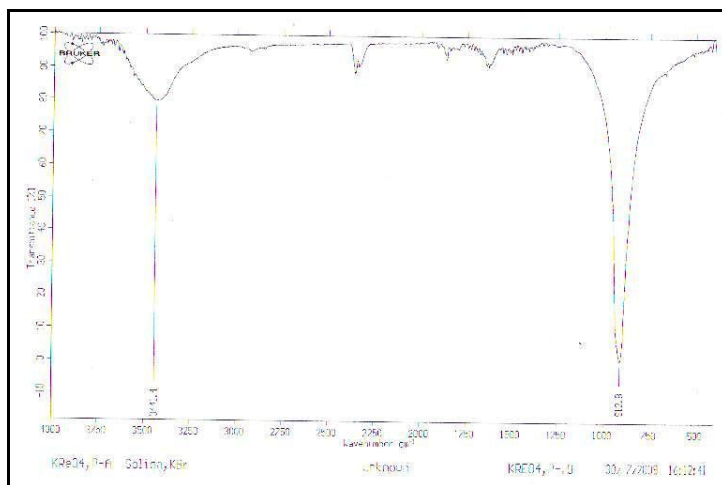


Figura 23. Diagrama IR a cristales de  $\text{KReO}_4$  obtenidos a escala de laboratorio



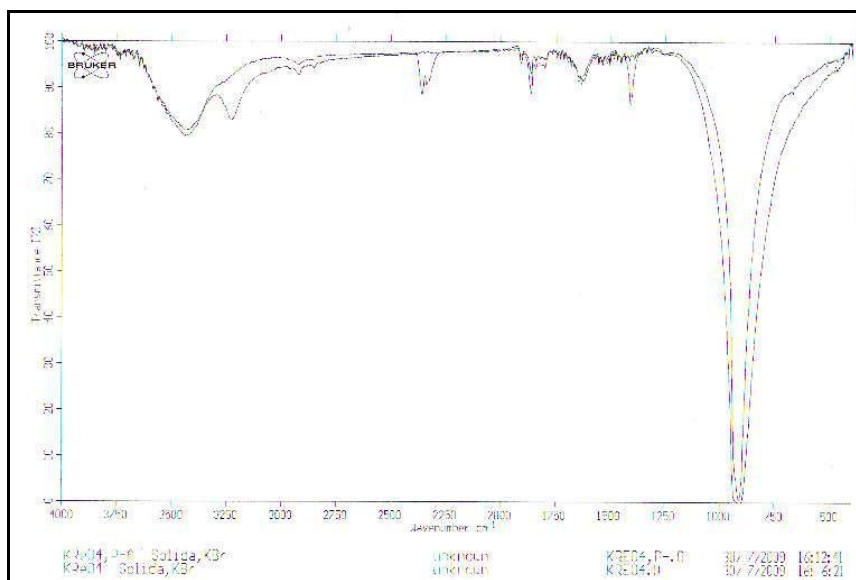
No se encontraron en la literatura las gráficas IR de manera de comparar los resultados obtenidos; sin embargo se encontró un dato bibliográfico [34] de longitud de onda de perrenato de potasio de  $965 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla 19. Comparativa de longitudes de onda**

Registro	Valor (cm-1)	Porcentaje de variación respecto a dato bibliográfico (%)
Dato bibliográfico	965	-
KReO4 obtenido por experiencia de cristalización	909,4	5,76
KReO4 obtenido a escala de laboratorio	912,8	5,41

La figura siguiente muestra la comparativa entre los dos análisis de IR realizados:

**Figura 24. Comparación de espectros IR de cristales de KReO<sub>4</sub>**



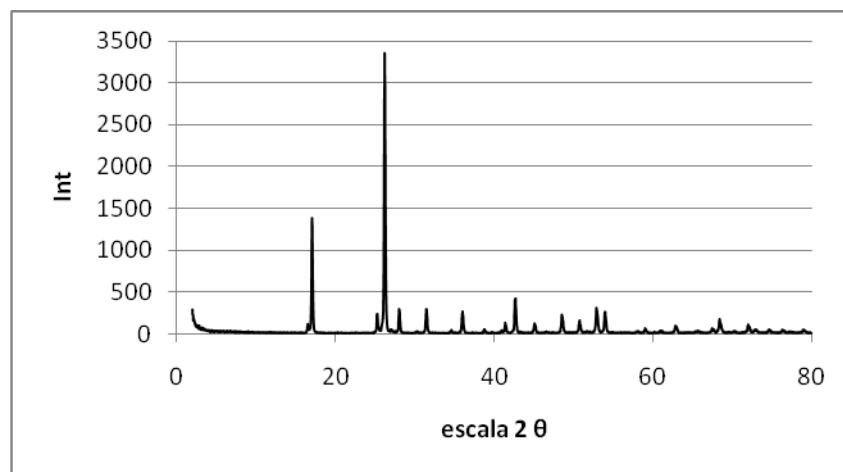
Se pueden observar diferencias entre ambas gráficas en torno a valor de longitud de onda de  $2.300\text{ cm}^{-1}$ . Esto puede atribuirse a la existencia de amonio en el producto que se obtuvo a escala de laboratorio y que no fue eliminado.

En torno al valor de longitud de onda de  $3.250\text{ cm}^{-1}$  también se observan diferencias, pero esto puede atribuirse a impurezas en la muestra.

Difracción de rayos X.

Se llevó a cabo una difracción de rayos X a una muestra de  $\text{KReO}_4$  obtenida por experiencia de cristalización, en el laboratorio de Cristalografía del Departamento de Física de la Universidad de Chile. La figura siguiente muestra el difractograma obtenido:

**Figura 25. Difractograma de  $\text{KReO}_4$  obtenido en experiencia de cristalización**



La tabla precedente presenta la comparativa entre los datos encontrados en la literatura y los recogidos por el análisis realizado (para detalles de los datos ver Anexo 6.6: Protocolos de resultados experimentales). Se llevaron a cabo comparaciones entre las intensidades de reflexión máximas registradas, y se calculó el porcentaje de variación de  $2\theta$  entre ambos registros:

**Tabla 20. Comparativa de intensidades de reflexión entre datos de literatura y datos de análisis**

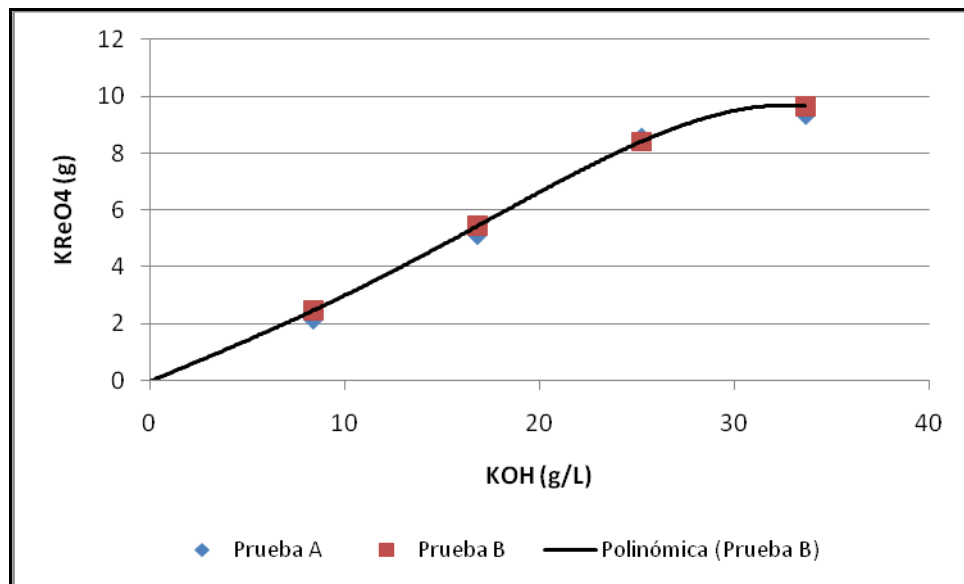
Datos literatura		Datos Gráfica		% desviación respecto 2 $\theta$ literatura
2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int	
17,07	55	17,08	1.379	0,06
26,2	100	26,24	3.361	0,15
28,08	16	28,02	212	0,21
31,06	20	31,44	236	1,22
36,02	14	35,98	197	0,11
42,65	20	42,6	245	0,12
48,57	12	48,48	112	0,19
52,98	18	52,88	221	0,19

### 4.3.3 Experiencia cinética de cristalización

Se llevaron a cabo dos pruebas de cristalización con idénticas condiciones de operación para así descartar errores en el procedimiento de tomas de muestras. La metodología de la experiencia se detalló con anterioridad en la sección 3.1.4. Cristalización de perrenato de potasio.

La figura siguiente muestra la generación de perrenato de potasio sólido en función de la concentración de KOH adicionado:

Figura 26. Cristalización de  $KReO_4$  en función de KOH adicionado



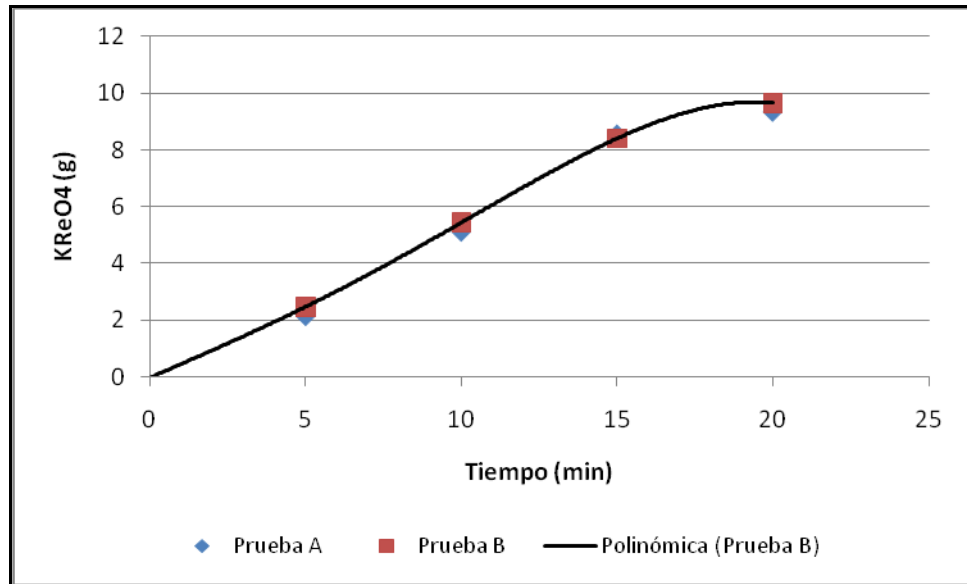
Puede observarse que ambas pruebas no presentan diferencias significativas. Se define la tasa de generación  $P$  de  $KReO_4$  en función de la concentración de KOH, como un parámetro que relaciona la producción de la sal de renio respecto del agente precipitante. En virtud del gráfico obtenido, se calcula por tramos, y su valor corresponde a la pendiente de la curva:

Tabla 21. Valores de tasa de generación de  $KReO_4$  en función de KOH adicionado

Generación de $KReO_4$ respecto a KOH adicionado			
Prueba A	Símbolo	Valor	Unidad
0-25 g/L KOH	$P_{A,0-25}$	0,34	g $KReO_4$ / (g/L) KOH
25-35 g/L KOH	$P_{A,25-35}$	0,09	g $KReO_4$ / (g/L) KOH
Prueba B	Símbolo	Valor	Unidad
0-25 g/L KOH	$P_{B,0-25}$	0,34	g $KReO_4$ / (g/L) KOH
25-35 g/L KOH	$P_{B,25-35}$	0,15	g $KReO_4$ / (g/L) KOH

Análogamente, se calcula la tasa de generación  $T$  de  $KReO_4$  en función el tiempo, como la producción de sal de renio en función del tiempo ( $[g/L] KReO_4 / min$ ), bajo las condiciones de operación descritas:

**Figura 27. Cristalización de  $KReO_4$  en función del tiempo**

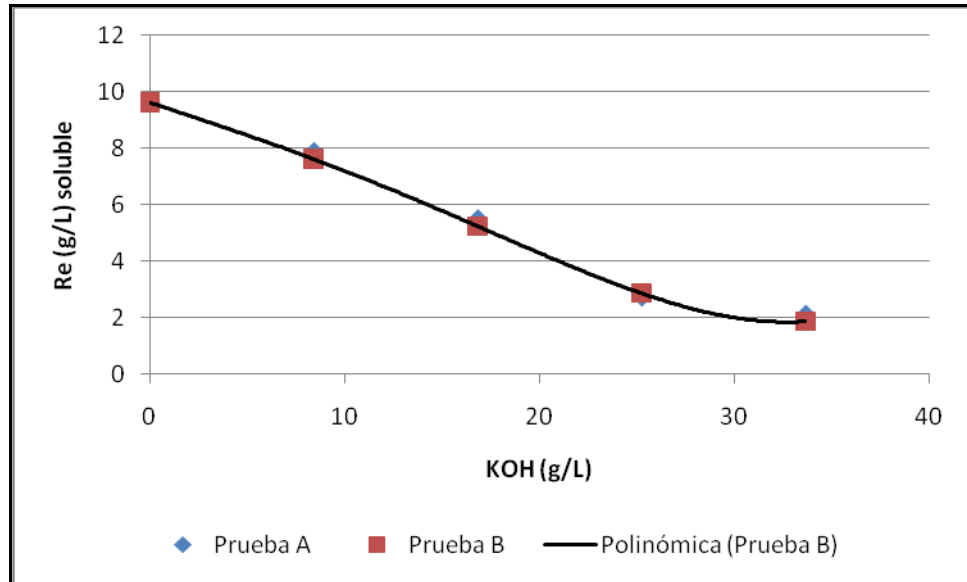


**Tabla 22. Tasa de generación de  $KReO_4$  en función del tiempo**

Generación de $KReO_4$ en función del tiempo			
Prueba A	Símbolo	Valor	Unidad
0-15 min	$T_{A,0-15}$	0,58	(g/L) $KReO_4$ /min
15-20 min	$T_{A,15-20}$	0,16	(g/L) $KReO_4$ /min
Prueba B	Símbolo	Valor	Unidad
0-15 min	$T_{B,0-15}$	0,57	(g/L) $KReO_4$ /min
15-20 min	$T_{B,15-20}$	0,25	(g/L) $KReO_4$ /min

La figura 28 muestra la cantidad de renio disuelto en el sistema, en función del hidróxido de potasio agregado:

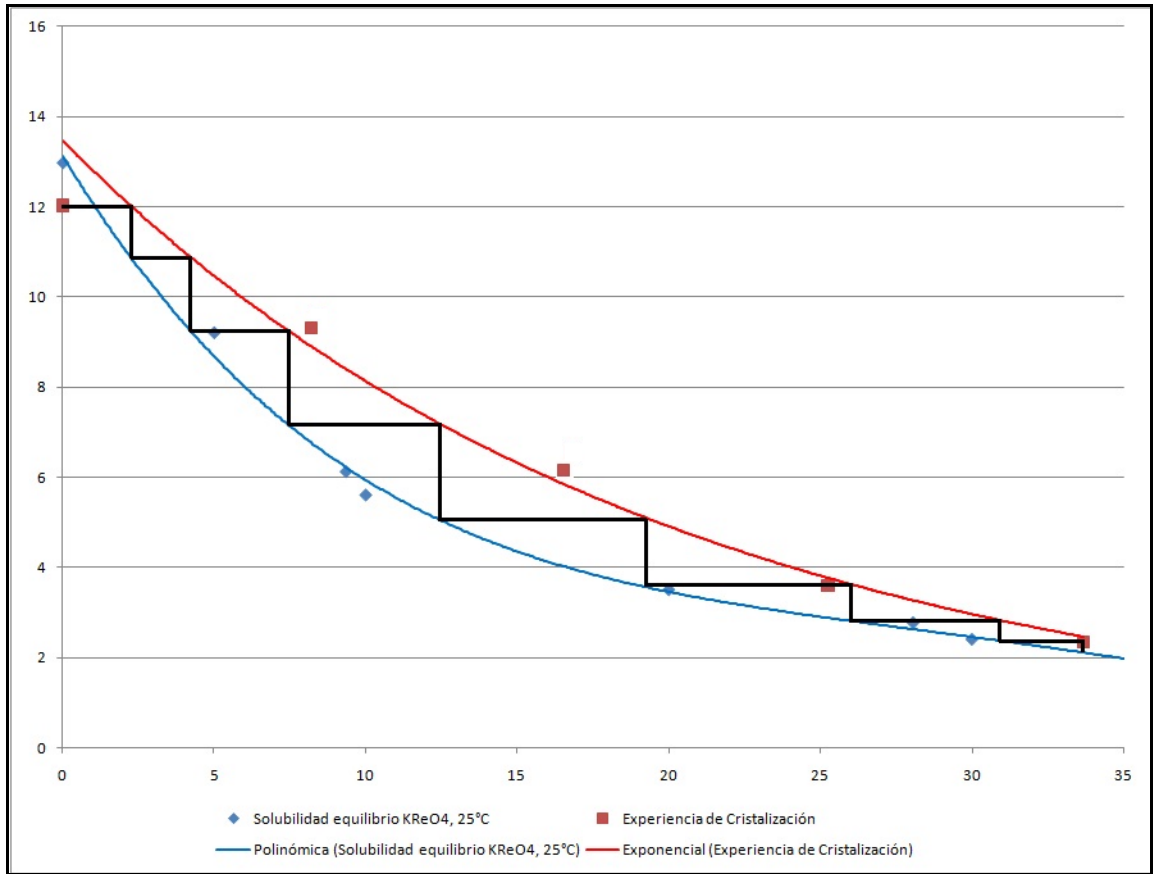
Figura 28. Renio disuelto (g/L) en función de KOH agregado



En base a los resultados obtenidos, es posible destacar los siguientes aspectos cinéticos:

- Con un flujo de KOH 5N de 6 cm<sup>3</sup>/min se observa que la cristalización de perrenato en los primeros 15 minutos es mayor al tramo de 15-20 minutos. Esto se debe a que en ese rango la cantidad de KOH adicionado va reaccionando con el perrenato para formar cristales sólidos. Pasado un nivel de concentración, el KOH se supersatura en la solución e inhibe la formación de sólidos, formando especies iónicas
- Si se compara la gráfica de la Figura 26. Cristalización de KReO<sub>4</sub> en función de KOH adicionado con la curva de equilibrio obtenida en sección 4.3.1 Determinación de curva de solubilidad, se puede trazar una ruta de cristalización para el perrenato de potasio por adición de KOH, la cual se puede observar en la figura precedente

Figura 29. Ruta para experiencia de cristalización



A partir de la gráfica se observan aproximadamente 8 etapas, para conseguir un rendimiento de cristalización de 81%.

## CAPITULO V

### DISCUSIONES

En el marco de la ingeniería conceptual llevada a cabo, se asumió que el perrenato de amonio reaccionaba con hidróxido de potasio para formar perrenato de potasio. Se descartaron así la formación de complejos solubles e hidratos, los cuales por alcances de esta memoria no pudieron ser caracterizados. Un análisis más detallado de las especies participantes de la reacción pueden llevar a un rendimiento de reacción menor y más cercana a la realidad. El rendimiento registrado, a su vez, pudo verse afectado por fenómenos de no idealidad del reactor empleado.

En la aplicación industrial sugerida se indicó el uso de cloruro de potasio en vez de KOH por un tema de economía del proceso. La posible implementación del sistema usando los resultados presentados en este trabajo de memoria deben estar sujetos a comparación con análisis con KCl, puesto que no hay registros de que ambos compuestos reaccionen de igual manera ante el perrenato de amonio.

La producción de perrenato de potasio sugerida para la industria a priori no implica un uso de tecnología avanzada ni alta inversión en equipos. En caso de ser estimada esta aplicación, se sugiere llevar a cabo una prueba a escala piloto para estudiar el comportamiento del sistema en un escenario más cercano a la realidad.

La aplicación industrial sugerida tiene ventajas económicas respecto de la ingeniería conceptual desarrollada, ya que no es necesario incluir una etapa de evaporación ante la ausencia de amonio durante el proceso, lo que se traduce en una economía para el sistema.

Las curvas de cristalización no presentan una curva de crecimiento continua: al inicio una la cristalización de  $KReO_4$  es mayor debido a que el KOH adicionado va formando el perrenato sólido. Sin embargo el sistema se supersatura pasado un nivel de concentración de KOH (a la luz de las pruebas realizadas, sobre 25 g/L) y la

generación de perrenato sólido disminuye. A esta altura el hidróxido de potasio favorece la formación de iones disueltos en la solución. Para mejorar el rendimiento del sistema, debe procurarse trabajar en un rango de concentración de KOH adicionado menor a 25 g/L, adicionando para ello nueva solución a cristalizar.

La ruta de cristalización da cuenta de que cuanto “más extendido” es el escalón, mayor es la eficiencia de cristalización. Se deben procurar condiciones de operación tendientes a trabajar en dicha zona para mejorar la eficiencia del cristizador, que como es de esperarse coincide con el rango de concentración señalado en el párrafo anterior.

El método de detección de Renio en la solución por colorimetría utilizado fue implementado por vez primera en el laboratorio. Se estimó un error de medición en torno al 10% respecto del valor teórico calculado.

Para el cálculo de la cinética de cristalización se llevaron a cabo ciertos supuestos que podrían modificar el proceso: se asumió un volumen constante dentro del reactor igual al volumen inicial de solución de perrenato de potasio, descartando así la variabilidad del volumen sufrido tanto por el flujo de KOH como las muestras extraídas. Se trabajó con este supuesto argumentando que estos volúmenes no afectan la evolución natural del sistema.

Los análisis de IR realizados a las muestras indicadas no pudieron ser comparados debido a la falta de información en la bibliografía.

El balance de masa y energía realizados en este trabajo han de considerarse como un balance preliminar, ya que no consideraron aspectos técnicos de rendimientos de cada equipo del proceso, que podrían variar significativamente el valor de las corrientes.

La industria del renio, incluido los perrenatos, es una industria con información pública muy limitada. Esto debido a que se trata de un metal de producción

relativamente reciente, que posee una alta demanda y valor de venta, con lo cual el uso y descubrimiento de nuevas tecnologías representan una fortaleza y oportunidad para una empresa frente al resto del mercado. En Chile Molybdenum S.A. es el exclusivo productor de renio metálico y sales, y el conocimiento tecnológico se reserva sólo a empleados específicos de la empresa.

La variación porcentual entre la densidad registrada empíricamente y la presente en la literatura se debe al tipo de medición empleada, que puede distar con la empleada en el valor bibliográfico.

En base a las mediciones realizadas en cada una de las experiencias y las formas de medir en cada una de ellas, se ha estimado un error experimental en las cifras de más menos 5%.

Si bien los registros de solubilidad se fijaron para 25 °C, tanto el baño termostato como el posterior manejo de las muestras pueden haber sufrido modificaciones en la temperatura. Esto explicaría la diferencia de solubilidad de perrenato de potasio en agua calculado con el dato bibliográfico, la cual rondó el 15%. No se encontraron datos de solubilidades de perrenato de potasio en KOH de manera de verificar la fidelidad de los datos.

## CONCLUSIONES

En virtud del trabajo realizado, fue posible desarrollar un proceso productivo para obtener perrenato de potasio, a partir de perrenato de amonio e hidróxido de potasio. Asimismo fue posible simular a escala de laboratorio un proceso de cristalización de perrenato de potasio, con el fin de identificar aspectos cinéticos del proceso.

A partir del diseño conceptual, se trazó una meta de producción anual de perrenato de potasio de grado técnico de 3,75 t, para lo cual se requiere un consumo anual de perrenato de amonio de 4,38 t; 2,28 t de hidróxido de potasio y 80,4 m<sup>3</sup> de agua, con un requerimiento energético de 544 kcal/h. Para el proceso se requiere el empleo de un reactor agitado con serpentín interno, de dimensiones 0,24 m de diámetro y 0,48 m de altura y área de transferencia de serpentín de 0,02 m<sup>2</sup>; un cristizador tipo cónico con un volumen a tratar de 0,015 m<sup>3</sup> y un tamaño de cristales de 30 µm; y un secador para eliminar la humedad de los cristales, el cual se determina a través de cotización con proveedores. La caracterización correspondiente permitió determinar que el producto obtenido es perrenato de potasio, con un contenido de 80% p/p de renio y 20% p/p de potasio.

A partir de la construcción de curvas de solubilidad en el equilibrio, se optó por cristalizar vía sobresaturación de una sal precipitante, en este caso KOH 5N. Se trabajó con 300 cm<sup>3</sup> de una solución de KReO<sub>4</sub> 12 g/L y se adicionó KOH con un flujo uniforme de 6 cm<sup>3</sup>/min. Producto de dicha experiencia se establecieron los siguientes parámetros:

**Tabla 23. Resumen parámetros de cristalización de KReO<sub>4</sub>**

Generación de KReO <sub>4</sub> respecto a KOH adicionado				Generación de KReO <sub>4</sub> en función del tiempo			
Rango	Símbolo	Valor	Unidad	Rango	Símbolo	Valor	Unidad
0-25 g/L KOH	P <sub>0-25</sub>	0,34	(g) KReO <sub>4</sub> / (g/L) KOH	0-20 min	T <sub>0-20</sub>	0,57	(g) KReO <sub>4</sub> / min
25-35 g/L KOH	P <sub>25-35</sub>	0,15	(g) KReO <sub>4</sub> / (g/L) KOH	20-25 min	T <sub>20-25</sub>	0,25	(g) KReO <sub>4</sub> / min

Adicionalmente se construyó una ruta de cristalización de 8 etapas, consiguiendo una cristalización perrenato de potasio de 81%.

Finalmente, se sugiere un proceso alternativo dentro de la producción de perrenato de amonio, el cual comprende producción de perrenato de potasio a partir del agua de procesos proveniente del circuito de lavado y filtrado de gases del proceso industrial, con el empleo de cloruro de potasio como agente precipitante. El diseño contempla una etapa de cristalización y posterior filtrado, donde la solución sucia se recicla al circuito de lavado y los sólidos húmedos pasan a una etapa de sedimentación centrífuga, de manera de eliminar impurezas metálicas del producto.

## REFERENCIAS

1. Ammonium Perrhenate [en línea] <<http://www.made-in-china.com/china-products/productviewUqeJLHNdnakb/Ammonium-Perrhenate-69-4-.html>> [consulta: 19 de Marzo de 2010]
2. Ammonium perrhenate [en línea] <[http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium\\_perrhenate](http://en.wikipedia.org/wiki/Ammonium_perrhenate)> [consulta: 19 de Marzo de 2010]
3. BEROQUI, Fernando. Cristalización: diagramas de equilibrio, construcción y utilización. Buenos Aires: Eudeba, 1972. 158 p.
4. CARVAJAL, Cynthia. 1986. Estudio de velocidades de nucleación y crecimiento de cristales. Tesis (Magister en Ingeniería Química). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 1986. 190 h.
5. Comisión Chilena del Cobre, Cochilco [en línea] <<http://www.cochilco.cl>> [consulta: 15 de Marzo de 2010]
6. GONZÁLEZ, Álvaro. Riquezas minerales de Chile a nivel mundial. Santiago: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 1ª ed., 2000. 288 h.
7. GUPTA, C. K. Extractive Metallurgy of Molybdenum. CRC, EE.UU, 1992. 404 p.
8. HABASHI, Fathi. Handbook of extractive metallurgy. Weinheim, Federal Republic of Germany: Wiley-VCH, 1997. 2000 p.
9. KILLEFFER, David H. Molybdenum compounds: their chemistry and technology. Interscience, New York, EE.UU. 116(3021): 573-574, 1952.
10. SYNTHESIS of perrhenic acid using solvent extraction por Kyle Leszczyńska-Sejda “et al”. Hydrometallurgy, Article in Press, Corrected Proof, 2008.
11. MACINNIS, Martin y QUATRINI, Rita. Extraction process for recovery of rhenium. United States Patent 4185078, 1980.
12. MOLYMET. [en línea] <<http://www.molymet.cl>> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
13. MORENO, Eugenio. Oxidación del heptasulfuro de Renio. Tesis (Ingeniero Civil Mecánico). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 1972. 118 h.

14. MSDS Potassium Perrhenate [en línea]  
<<http://www.chemcas.org/drug/analytical/cas/10466-65-6.asp>> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
15. MULLIN, J. W. Crystallization. Oxford: Butterworths-Heinemann, 3<sup>rd</sup> Edition. London, England, 1993. 527 p.
16. PEÑA, Yordi. Estudio experimental y modelación de procesos de cristalización de molibdatos. Tesis (Ingeniero Civil Químico). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2007. 105 h.
17. PÉREZ, Guillermo. Anteproyecto de factibilidad técnico-económica de una planta de trióxido de molibdeno, ferromolibdeno y recuperación de Renio. Tesis (Ingeniero Civil Químico). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 1982. 252 h.
18. Platts Metals Week, December 2009 [en línea]  
<<http://www.platts.com/IM.Platts.Content/ProductsServices/Products/metalsweek.pdf>> [consulta: 15 de Marzo de 2010]
19. PERRY, R. H. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition. Mc Graw Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 1984. Varias paginaciones.
20. Potassium Chloride [en línea] <[http://www.alibaba.com/product-gs/271002174/Potassium\\_chloride\\_MOP\\_.html](http://www.alibaba.com/product-gs/271002174/Potassium_chloride_MOP_.html)> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
21. Potassium Hydroxide [en línea] <[http://www.alibaba.com/product-gs/211825587/Potassium\\_Hydroxide.html](http://www.alibaba.com/product-gs/211825587/Potassium_Hydroxide.html)> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
22. Potassium Hydroxide [en línea] <<http://www.made-in-china.com/showroom/polymet888/product-detailYeXEovDwrzhV/China-Potassium-Hydroxide-KOH.html>> [consulta: 19 de Marzo de 2010]
23. Potassium Hydroxide [en línea]  
<[http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium\\_hydroxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_hydroxide)> [consulta: 20 de Marzo de 2010]
24. Potassium Perrhenate [en línea] <<http://en.wikipedia.org/wiki/Perrhenate>> [consulta: 16 de Marzo de 2010]

25. Potassium Perrhenate [en línea] <<http://www.chemblink.com/products/10466-65-6.htm>> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
26. Procesos De Cristalización [en línea] <<http://www.iq.uva.es/tablon/cap3proc.pdf>> [consulta: 18 de Marzo de 2010]
27. Rhenium (VII) Oxide [en línea] <[http://en.wikipedia.org/wiki/Rhenium%28VII%29\\_oxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Rhenium%28VII%29_oxide)> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
28. Rhenium, Goodfellow [en línea] <<http://www.goodfellow.com/A/Rhenium.html>> [consulta: 19 de Marzo de 2010]
29. ROSENQVIST, Terkel. Principles of extractive metallurgy. Trondheim: Tapir Academic Press, 2004. 528 p.
30. SCHMIDT, Marcela. Diseño conceptual de un proceso de tratamiento de soluciones de descarte metalúrgicas. Tesis (Ingeniero Civil Químico). Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2005. 63 h.
31. Separacion de solidos [en línea] <[http://personal.us.es/mfarevalo/recursos/tec\\_far/separacion\\_solidos.pdf](http://personal.us.es/mfarevalo/recursos/tec_far/separacion_solidos.pdf)> [consulta: 16 de Marzo de 2010]
32. SIEGFRIED Ziegenbalg y SIEGFRIED Garish. Method for extracting Rhenium from aqueous solutions. United States Patent Office 3.495.934, 1991.
33. SUTULOV, Alexander. Molybdenum and rhenium 1778-1977. Concepción: University of Concepción, Chile, 1976. 257 p.
34. TSOPELAS, Chris. Understanding the radiolabelling mechanism of <sup>99m</sup>Tc-antimony sulphide colloid. Applied Radiation and Isotopes 59: 321-328, 2003.
35. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2010 [en línea] <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhenium/mcs-2010-rheni.pdf>> [consulta: 15 de Marzo de 2010]
36. VEGA, Andrés. 2001. Síntesis y propiedades de compuestos inorganoheterometálicos de Cu, Mo, Re y Co. Tesis (Químico Farmacéutico). Santiago, Chile. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, 2001. 157 p.

37. WAHI Anu y KAKKAR L. R. Microdetermination of rhenium with rodamine-b and thiocyanate using ascorbic acid as the reductant, Analytical Sciences, Vol.13: 657-659, 1997
38. Water properties [en línea]  
<[http://www.thermexcel.com/english/tables/eau\\_atm.htm](http://www.thermexcel.com/english/tables/eau_atm.htm)> [consulta: 17 de Marzo de 2010]
39. X-RAY and SEM [en línea]  
<<http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>> [consulta: 26 de Marzo de 2010]

## CAPITULO VI

### ANEXOS

#### Anexo 6.1: Especificaciones productos y materias primas del proceso

Materias Primas.

Perrenato de Amonio [1]

Fórmula química:  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$

Apariencia: Polvo blanco cristalino

Peso molecular: 268,24 g/mol

Densidad (20 °C): 3,97 g/cm<sup>3</sup>

Usos típicos: manufactura de catalizadores bimetálicos, producción de Renio metálico y síntesis de ácido perrénico

Especificaciones químicas:

$\text{NH}_4\text{ReO}_4$  99,99%

Re 69,4%

Impurezas metálicas 100 ppm máx.

Contenido de impurezas metálicas (% máx.):

K	0,0005	Na	0,0005	Ca	0,0005	Fe	0,0005
---	--------	----	--------	----	--------	----	--------

W	0,0005	Pb	0,0001	Cu	0,0001	Sn	0,0001
---	--------	----	--------	----	--------	----	--------

Ba	0,0001	Mn	0,0001	Be	0,0001	Pt	0,0001
Co	0,0001	Cd	0,0002	Cr	0,0001	Mg	0,0002
Zn	0,0002	Sb	0,0002	Al	0,0001	Mo	0,0005
Ni	0,0001	Ti	0,0001				

#### Hidróxido de Sodio [22]

Fórmula química: KOH

Apariencia: Sólido blanco en forma de cristales, lentejas o pellets

Peso molecular: 56,11 g/mol

Densidad (20 °C): 2,04 g/cm<sup>3</sup>

Usos: multipropósito en actividades industriales y analíticas

#### Especificaciones químicas

Contenido %	Grado Premium	Grado Industrial
KOH	≥ 95	≥ 90
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	≤ 0.5	≤ 0.5
Cloruro (Cl)	≤ 0.005	≤ 0.005
Fe	≤ 0.0005	≤ 0.0005
Sulfato (SO <sub>4</sub> )	≤ 0.005	≤ 0.005

Nitrato (N)	≤ 0.0005	≤ 0.0005
Na	≤ 0.8	≤ 0.8
Fosfato (PO <sub>4</sub> )	≤ 0.005	≤ 0.005
Silicato (SiO <sub>3</sub> )	≤ 0.01	≤ 0.01
Al	≤ 0.002	≤ 0.002
Ca	≤ 0.005	≤ 0.005
Ni	≤ 0.0005	≤ 0.0005
Metal pesado (como Pb)	≤ 0.002	≤ 0.002

Producto.

Perrenato de Potasio

Fórmula química:  $KReO_4$

Apariencia: Polvo blanco cristalino

Peso molecular: 289,3 g/mol

Densidad (20 °C): 4,88 g/cm<sup>3</sup>

Usos típicos: manufactura de catalizadores bimetálicos, producción de renio metálico y síntesis de ácido perrénico

Especificaciones químicas:

KReO <sub>4</sub>	99,7%
Re	80% p/p

## Anexo 6.2: Memoria de Cálculo Balance de Masa

Para la realización del balance de masa del proceso productivo propuesto, se consideraron los siguientes supuestos:

- Tanto la conversión total como la conversión por pasada del perrenato de potasio respecto del perrenato de amonio se considera en un 85%, en las condiciones de operación descritas en este documento
- La eficiencia del cristizador se considera en un 100%, vale decir se recuperan todos los cristales de perrenato de potasio
- Se retira todo el amonio en la etapa de evaporación
- Base de cálculo: 1 hora

Para iniciar el cálculo, se considera una meta de producción anual de perrenato de potasio, que en este caso se ha fijado en 3,75 ton/año, lo cual en términos de producción por hora equivale a 0,43 kg/h, considerando una producción de 24 horas al día los 365 días del año.

Fijando el requerimiento de producción de KReO<sub>4</sub>, es posible determinar el requerimiento inicial de NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>, considerando una conversión completa del 85%

$$M_{0,1,04,05,06}^{NH_4ReO_4} = \frac{M_{FinalKReO_4}}{\alpha} = \frac{0,43}{0,85} = 0,5 \left[ \frac{kg}{h} \right] NH_4 Re O_4$$

La solución de perrenato de amonio a utilizar es 60 g/L, luego el requerimiento de agua en el tanque de dilución es:

$$F_{03,05,06}^{H_2O} = \frac{M_{NH_4ReO_4}}{C_{NH_4ReO_4}} = \frac{0,5 \left[ \frac{kg}{h} \right]}{0,06 \left[ \frac{kg}{L} \right]} = 8,3 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

En base a las pruebas experimentales realizadas, se encontró que para un litro de solución de perrenato de amonio 60 g/L era necesario adicionar 50 cm<sup>3</sup> de KOH 5N para alcanzar las condiciones de operación en el reactor, luego se calcula la cantidad de hidróxido de potasio requerido para llevar a cabo la reacción:

$$F_{07,08}^{H_2O} = \frac{\left[ \frac{M_{NH_4ReO_4}}{C_{NH_4ReO_4}} \right] \cdot 0,05 [L]}{1 [L]} * 1,85 = \frac{8,3 \left[ \frac{L}{h} \right] \cdot 0,05 [L]}{1 [L]} * 1,85 = 0,78 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

La solución de KOH a emplear, como ya se ha dicho, es 5N, luego:

$$M_{07,08}^{KOH} = 5 \left[ \frac{mol}{L} \right] \cdot 0,056 \left[ \frac{kg}{mol} \right] \cdot 0,78 \left[ \frac{L}{h} \right] = 0,22 \left[ \frac{kg}{h} \right] KOH$$

En el reactor se lleva a cabo la reacción anteriormente descrita, donde se produce perrenato de potasio con una conversión del 85% respecto del perrenato de amonio. Además se evapora un 40% de la solución, y la salida de gases es abundante en gas amoníaco. La composición del perrenato de amonio utilizado contiene una concentración de amonio de un 31,5% p/p, entonces el amoníaco que sale por el reactor es:

$$M_{09}^{NH_3} = M_{NH_4ReO_4} \left[ \frac{kg}{h} \right] \cdot 0,315 = 0,5 \cdot 0,315 = 0,16 \left[ \frac{kg}{h} \right] NH_3$$

La corriente de salida del reactor de dilución contiene una solución de perrenato de amonio e hidróxido de potasio no convertido y perrenato de potasio sintetizado, considerando una conversión por pasada de 85%. Entonces

$$M_{10,11}^{NH_4ReO_4} = M_{NH_4ReO_4} \left[ \frac{kg}{h} \right] \cdot 0,15 = 0,5 \cdot 0,15 = 0,08 \left[ \frac{kg}{h} \right] NH_4 Re O_4$$

$$M_{10,11,15,16,17,19,20}^{KReO_4} = M_{NH_4ReO_4} \left[ \frac{kg}{h} \right] \cdot 0,85 = 0,5 \cdot 0,85 = 0,43 \left[ \frac{kg}{h} \right] K Re O_4$$

$$M_{10,11}^{KOH} = M_{07}^{KOH} \left[ \frac{kg}{h} \right] \cdot 0,15 = 0,22 \cdot 0,15 = 0,03 \left[ \frac{kg}{h} \right] KOH$$

El flujo de agua que sale del reactor comprende las corrientes de alimentación de  $NH_4ReO_4$  y  $KOH$ , además supone una recirculación del 95% desde la centrifugación y un 60% de evaporación, luego

$$\begin{aligned} F_{10,11}^{H_2O} &= \left[ F_{08}^{H_2O} + F_{06}^{H_2O} + (F_{08}^{H_2O} + F_{06}^{H_2O}) * 0,95 \right] * 0,6 \\ &= [(0,78 + 8,39) * 1,95] * 0,6 = 10,7 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O \end{aligned}$$

El cristalizador opera en condiciones de  $KOH$  1 N, luego

$$F_{13}^{H_2O} = \frac{F_{10}^{H_2O} \left[ \frac{L}{h} \right]}{5} = \frac{10,7 \left[ \frac{L}{h} \right]}{5} = 2,15 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

$$M_{13}^{KOH} = 5 \left[ \frac{mol}{L} \right] \cdot 0,056 \left[ \frac{kg}{mol} \right] \cdot F_{13}^{H_2O} \left[ \frac{L}{h} \right] = 0,6 \left[ \frac{kg}{h} \right] KOH$$

$$F_{04}^{H_2O} = F_{07}^{H_2O} + F_{13}^{H_2O} = 0,78 + 2,15 \left[ \frac{L}{h} \right] = 2,93 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

El cristalizador considera una etapa de reciclo del 30% para mejorar su eficiencia, de donde

$$M_{12,14,15}^{NH_4ReO_4} = M_{10}^{NH_4ReO_4} * 0,15 = 0,01 \left[ \frac{kg}{h} \right] NH_4 Re O_4$$

$$F_{14}^{H_2O} = F_{10}^{H_2O} \left[ \frac{L}{h} \right] * 0,3 = 10,7 * 0,3 \left[ \frac{L}{h} \right] = 3,22 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

Por criterio de diseño, se considera que un 95% de la solución de proceso se recicla de la centrifugación hacia la etapa de reacción (corriente F-12), entonces

$$F_{12}^{H_2O} = (F_{03}^{H_2O} + F_{07}^{H_2O}) * 0,95 \left[ \frac{L}{h} \right] = 8,72 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

$$F_{15}^{H_2O} = F_{11}^{H_2O} + F_{13}^{H_2O} = 10,74 + 2,15 = 12,89 \left[ \frac{L}{h} \right] H_2O$$

### Anexo 6.3: Memoria de Cálculo Balance de Energía

El proceso seleccionado requiere de adición de calor en las etapas de evaporación y secado (ver Figura 10. Diagrama de bloques proceso productivo). La siguiente ecuación permite calcular el calor requerido por el proceso de acuerdo al flujo másico de la corriente a tratar y la entalpía específica asociada:

$$Q = \dot{m} \cdot \Delta \hat{H} = \dot{m} \cdot (\hat{H}_{T_2} - \hat{H}_{T_1})$$

Donde:

Q calor requerido (kcal/h)

$\dot{m}$  flujo másico

$\Delta \hat{H}$  diferencia de entalpía específica

$\hat{H}_{T_1}$  entalpía específica a  $T_1$

$\hat{H}_{T_2}$  entalpía específica a  $T_2$

Para el cálculo se suponen las corrientes lo suficientemente diluidas de tal forma que se comporten como corrientes de agua. De esta manera se desprecian las contribuciones de las entalpías de las materias primas y/o productos disueltos en las corrientes.

La Tabla 24. Propiedades calóricas del agua muestra los valores de entalpía específica del agua a diferentes temperaturas:

**Tabla 24. Propiedades calóricas del agua [38]**

Temperatura °C	Presión Pa	Entalpía específica agua líquida		Calor específico	
		kJ/kg	kcal/kg	kJ/kg	kcal/kg
0.00	101,3	0,06	0,01	4,217	1,007
10.00	101,3	42,09	10,05	4,192	1,001
20.00	101,3	83,95	20,05	4,182	0,999
25.00	101,3	104,86	25,04	4,180	0,998
30.00	101,3	125,75	30,04	4,178	0,998
40.00	101,3	167,54	40,02	4,179	0,998
50.00	101,3	209,33	50	4,181	0,999
60.00	101,3	251,16	59,99	4,185	0,999
70.00	101,3	293,03	69,99	4,190	1,001
80.00	101,3	334,96	80	4,196	1,002
90.00	101,3	376,96	90,04	4,205	1,004
100.00	101,3	419,06	100,09	4,216	1,007

A continuación se detallan los valores de las corrientes con intercambio calórico presentes en el proceso:

Corriente entrada a reactor agitado con serpentín interno: 17,89 L/h

Cantidad de solución a evaporar:	40%
Flujo másico ( $\dot{m}$ ):	7,16 kg/h
Temperatura entrada $T_1$ :	25 °C
Entalpía específica a $T_1$ ( $\hat{H}_{T1}$ ):	25,04 kcal/kg [38]
Temperatura salida $T_2$ :	100 °C
Entalpía específica a $T_1$ ( $\hat{H}_{T1}$ ):	100,09 kcal/kg [38]

Usando la ecuación descrita anteriormente, se calcula el calor necesario para la etapa:

$$Q = \dot{m} \cdot (\hat{H}_{T_2} - \hat{H}_{T_1}) = 7,16 \left[ \frac{kg}{h} \right] \cdot \left( 100,09 \left[ \frac{kcal}{kg} \right] - 25,04 \left[ \frac{kcal}{kg} \right] \right) = 537,4 \left[ \frac{kcal}{h} \right]$$

Análogamente, para la etapa de secado:

Corriente entrada a secador:	0,09 L/h
Flujo másico ( $\dot{m}$ ):	0,09 kg/h
Temperatura entrada $T_1$ :	25 °C
Entalpía específica a $T_1$ ( $\hat{H}_{T1}$ ):	25,04 kcal/kg [38]
Temperatura salida $T_2$ :	100 °C
Entalpía específica a $T_1$ ( $\hat{H}_{T1}$ ):	100,09 kcal/kg [38]

$$Q = \dot{m} \cdot (\hat{H}_{T_2} - \hat{H}_{T_1}) = 0,09 \left[ \frac{kg}{h} \right] \cdot \left( 100,09 \left[ \frac{kcal}{kg} \right] - 25,04 \left[ \frac{kcal}{kg} \right] \right) = 6,8 \left[ \frac{kcal}{h} \right]$$

## Anexo 6.4: Dimensionamiento de equipos principales

Reactor agitado con serpentín interno.

Calculo del área de transferencia de calor del serpentín:

Para el cálculo se realizan los siguientes supuestos:

- El coeficiente global de transferencia de calor se mantiene constante en el tiempo
- El fluido usado para calentar el serpentín es vapor
- El fluido a calentar se considera de características similares al agua

La siguiente ecuación relaciona el calor transferido con el área de transferencia:

$$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$$

Donde:

Q	calor requerido (kcal/s)
U	coeficiente global de transferencia de calor (kcal/m <sup>2</sup> ·s·K)
A	área de transferencia de calor (m <sup>2</sup> )
ΔT	diferencia de temperatura entre fuente fría y caliente (K)

El coeficiente global de transferencia depende del tipo de material del serpentín, del tipo de fluido a tratar, y del tipo de fluido empleado para enfriar o calentar. La muestra valores típicos de coeficientes globales de transferencia de calor para distintos serpentines:

**Tabla 25. Coeficientes globales de transferencia de calor (Btu/h·ft<sup>2</sup>·°F) para serpentines inmersos en líquidos**

<b>TABLE 11-2 Overall Heat-Transfer Coefficients for Coils Immersed in Liquids</b> <i>U</i> Expressed as Btu/(h · ft <sup>2</sup> · °F)				
Substance inside coil	Substance outside coil	Coil material	Agitation	<i>U</i>
Steam	Water	Lead	Agitated	70
Steam	Sugar and molasses solutions	Copper	None	50–240
Steam	Boiling aqueous solution			600
Cold water	Dilute organic dye intermediate	Lead	Turboagitator at 95 r.p.m.	300
Cold water	Warm water	Wrought iron	Air bubbled into water surrounding coil	150–300
Cold water	Hot water	Lead	0.40 r.p.m. paddle stirrer	90–360
Brine	Amino acids		30 r.p.m.	100
Cold water	25% oleum at 60°C.	Wrought iron	Agitated	20
Water	Aqueous solution	Lead	500 r.p.m. sleeve propeller	250
Water	8% NaOH		22 r.p.m.	155
Steam	Fatty acid	Copper (pancake)	None	96–100
Milk	Water		Agitation	300
Cold water	Hot water	Copper	None	105–180
60°F. water	50% aqueous sugar solution	Lead	Mild	50–60
Steam and hydrogen at 1500 lb./sq. in.	60°F. water	Steel		100–165
Steam 110–146 lb./sq. in. gage	Vegetable oil	Steel	None	23–29
Steam	Vegetable oil	Steel	Various	39–72
Cold water	Vegetable oil	Steel	Various	29–72

NOTES: Chilton, Drew, and Jebens [*Ind. Eng. Chem.*, 36, 510 (1944)] give film coefficients for heating and cooling agitated fluids using a coil in a jacketed vessel. Because of the many factors affecting heat transfer, such as viscosity, temperature difference, and coil size, the values in this table should be used primarily for preliminary design estimates and checking calculated coefficients.  
°C = (°F - 32)/1.8; to convert British thermal units per hour-square foot-degrees Fahrenheit to joules per square meter-second-kelvins, multiply by 5.6783.

Se considerará un valor de *U* de 70 (Btu/h·ft<sup>2</sup>·°F), suponiendo para esto un serpentín de plomo con circulación de vapor en su interior.

Así, se tiene que:

Calor requerido (*Q*) 0,15 kcal/s

Coeficiente global de transferencia de calor (*U*) 1,66 kcal/s·m<sup>2</sup>·K

Diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) (100-20) = 80 K

Luego,

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T} = \frac{0,15 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{s}} \right]}{0,095 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}} \right] \cdot 80 [\text{K}]} = 0,02 [\text{m}^2]$$

Para conocer las dimensiones del reactor, es necesario calcular el volumen ocupado por este, que se calcula a partir del cociente entre los flujos másicos y las densidades de cada especie presente, como lo indica la siguiente reacción:

$$V = \sum_i \frac{\dot{m}_i}{\rho_i} \times t$$

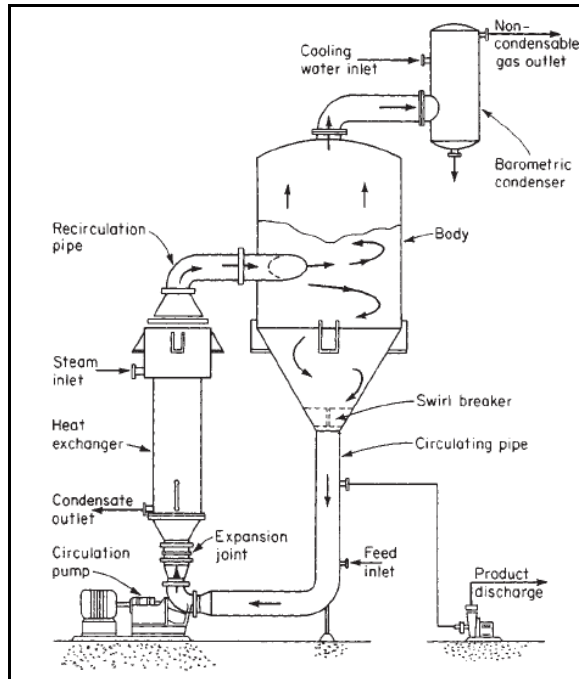
Donde:

V	volumen reactor (m <sup>3</sup> )
$\dot{m}_i$	flujo másico especie i (kg/h)
$\rho_i$	densidad especie i (kg/m <sup>3</sup> )
t	tiempo de residencia

Cristalizador.

La mayoría de los cristalizadores ofrecidos en el mercado basan el principio de sobresaturación en la dependencia de la solubilidad con la temperatura. Como se ha mencionado precedentemente en este trabajo, el método de cristalización empleado para la obtención de los cristales de perrenato de potasio aquí propuesto es el método por adición de una sal, la cual disminuye la solubilidad de la solución permitiendo obtener un precipitado de KReO<sub>4</sub>. Esta operación se lleva a cabo a temperatura constante, en condiciones estándar. Es por esto que aquí se propone un diseño de cristalizador sin circuito de evaporación y/o enfriamiento, que suelen tener la mayoría de estos equipos en la industria. La figura precedente muestra un esquema típico para un cristalizador de circulación forzada (evaporativo):

**Figura 30. Cristalizador de circulación forzada (evaporativo)**



## **Anexo 6.5: Protocolos de resultados experimentales**

### **6.5.1 Datos experiencia de determinación de solubilidad**

**Tabla 26. Registros de pruebas de determinación de Renio**

Muestra	Valor	Dilución	
1	0,83	12,5	2 cm <sup>3</sup> en 25 cm <sup>3</sup>
2	0,67	12,5	2 cm <sup>3</sup> en 25 cm <sup>3</sup>
3	0,55	12,5	2 cm <sup>3</sup> en 25 cm <sup>3</sup>
4	0,54	12,5	2 cm <sup>3</sup> en 25 cm <sup>3</sup>
5	0,59	12,5	2 cm <sup>3</sup> en 25 cm <sup>3</sup>
6	0,51	9,6	2,6 cm <sup>3</sup> en 25 cm <sup>3</sup>
7	0,42	2	2 cm <sup>3</sup> en 4 cm <sup>3</sup>

**Tabla 27. Registros de pruebas de solubilidad en equilibrio de  $\text{KReO}_4$  en  $\text{KOH}$ , 25 °C**

KOH (g/L)	Re (g/L)	$\text{KReO}_4$ (g/L)	% p/p Re
0,01	10,4	13,0	80
0,37	8,4	10,5	80
0,56	6,9	8,6	80
0,75	6,8	8,4	80
0,94	7,4	9,2	80
5	5,8	9,2	63*
9,35	4,9	6,1	80
10	3,5	5,6	63*
20	2,2	3,5	64*
28,06	2,2	2,8	80
30	1,3	2,4	54*
40	0,7	1,4	48*
56,11	0,8	1,1	80

\* Datos recopilados a partir de experiencia de solubilidad realizada por Loreto Bravo, en laboratorio de Análisis ambiental del Departamento de Minas, Universidad de Chile.

### **6.5.2 Determinación de Densidad**

Para determinar la densidad del perrenato potásico, se utilizó una probeta de 20  $\text{cm}^3$  graduada, en la cual se adicionaron 10  $\text{cm}^3$  de agua y se registró su peso en una balanza electrónica. Hecho esto se adicionó  $\text{KReO}_4$  hasta que la solución alcanzara un volumen de 12  $\text{cm}^3$  y se registró el peso de la solución. Sabiendo que la diferencia de nivel de agua es 2  $\text{cm}^3$ , se restan el peso inicial de la probeta con agua y la probeta con solución. Con estos datos se calcula la densidad como el cociente entre la masa del elemento y el volumen ocupado.

Cálculo:

Peso inicial probeta con 10 cm<sup>3</sup> de agua: 42,98 g

Peso probeta más solución de KReO<sub>4</sub>: 52,25 g

Peso de KReO<sub>4</sub> adicionado: 9,27 g

$$\text{densidad} = \frac{\text{pesoK Re O}_4\text{adicionado}}{\text{volumenocupadoK Re O}_4} = \frac{9,27[\text{g}]}{2[\text{cm}^3]} = 4,64 \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] = 4,64 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{L}} \right]$$

### 6.5.3 Métodos de microscopía electrónica y análisis químico [39]

En el microscopio electrónico de barrido (SEM) se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Según la forma de radiación resultante de la interacción del haz incidente y la muestra, se habla de microscopio de barrido de electrones secundarios y electrones radiodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen tridimensional de la muestra, en tanto que una imagen originada por electrones radiodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

En los análisis de microsonda electrónica, el bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Así, con la longitud de onda o la intensidad de las líneas en el espectro de rayos X, los elementos presentes pueden ser identificados y sus concentraciones estimadas. El uso de un haz

de electrones muy finamente focalizado consigue seleccionar un área muy pequeña para ser analizada. el espectro de rayos X es grabado con un espectrómetro de dispersión de longitudes de onda (wavelength-dispersive spectrometers, *WDS*), o de dispersión de energía (energy-dispersive spectrometers, *EDS*). El primero utiliza un cristal difractor que actúa como un monocromador, seleccionando una longitud de onda cada vez, dependiendo del ángulo de incidencia de los rayos X. Muchos instrumentos tienen dos o más espectrómetros con cristales que cubren diferentes rangos de longitudes de onda. Los espectrómetros de energía dispersiva emplean detectores complementarios de rayos X en estado sólido y para algunos objetivos han reemplazado a los WDS. Los EDS graban el espectro completo simultáneamente, se analiza la altura del pulso electrónico para tipos de pulsos producidos en el detector de acuerdo con la energía de los rayos X.

La microsonda electrónica posee muchas características comunes con el microscopio de barrido. La diferencia fundamental es que en el microscopio de barrido tienen prioridad la adquisición de imágenes topográficas de gran resolución sobre el microanálisis mientras que en la microsonda ocurre todo lo contrario. Normalmente las microsondas electrónicas poseen más de dos espectrómetros de rayos-X y un control preciso de los movimientos para localizar las coordenadas concretas de puntos previamente almacenados. Las muestras, planas y perfectamente pulidas, se disponen siempre perpendiculares al haz incidente. Todo ello hace que con la microsonda electrónica se consigan análisis cuantitativos más precisos que con la microscopía electrónica de barrido con un espectrómetro de rayos X.

## 6.5.4 Datos bibliográficos difracción de Rayos X para $KReO_4$

Figura 31. Datos difracción rayos X para  $KReO_4$

08-0044		Wavelength= 1.5405									
KReO4		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Potassium Rhenium Oxide											
		17.070	55	1	0	1	93.477	<1	4	0	8
		26.219	100	1	0	3	94.338	<1	5	1	4
		28.080	18	0	0	4	96.021	2	4	3	5
		31.507	20	2	0	0	97.729	<1	5	2	3
		36.024	14	1	1	4	100.381	<1	4	4	0
		38.816	2	1	0	5	102.00	2	4	2	8
		41.441	8	2	1	3					
		42.651	20	2	0	4					
		45.160	8	2	2	0					
		48.565	12	1	1	6					
		50.822	8	2	1	5					
		52.975	18	3	1	2					
		53.987	8	2	0	6					
		56.071	2	0	0	8					
		59.091	2	3	2	1					
		61.028	2	3	0	5					
		62.913	4	2	1	7					
		65.751	2	4	0	0					
		67.523	4	2	0	8					
		68.477	8	3	1	6					
		70.294	<1	3	2	5					
		72.091	6	4	1	3					
		72.982	2	4	0	4					
		74.721	2	4	2	0					
		76.439	2	2	2	8					
		77.305	2	2	1	9					
		79.011	2	1	1	10					
		81.633	2	4	2	4					
		85.849	2	3	0	9					
		89.229	<1	4	1	7					
Rad.: CuK $\alpha$ $\lambda$ : 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp: Cut off: Int.: Diffract. I/Corr.: Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, B, 41 (1959)											
Sys.: Tetragonal S.G.: $I4_1/a$ (86) a: 5.675 b: c: 12.700 A: C: 2.2379 $\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp: Ref: Ibid.											
Dx: 4.698 Dm: SS/FOM: $F_{30} = 43(.0118, 59)$ $\rho_x$ : $n_D$ : 1.645 $\rho_f$ : 1.675 Sign: - 2V: Ref: Ibid.											
Color: Colorless Pattern made at 25 C. Sample from the City Chemical Corporation, New York, USA. Spectroscopic analysis showed <0.01% Si; <0.001% Al, Ba, Ca, Mg, Pb, Rb, Scheelite, Ca O4 W Type, FSC: t24. Plus 22 additional reflections to 0.7871. Mwt: 289.30. Volume[CD]: 409.01.											

## 6.5.5 Registro datos pruebas de cristalización

Método de cálculo de determinación de contenido de Re y  $KReO_4$  en solución y cristalizado:

Mediante pruebas de colorimetría, bajo el método de tetrafenilborato usando extracto de bicarbonato [37], es posible determinar la cantidad de Renio presente en la muestra recogida. Se toman 2 cm<sup>3</sup> de muestra y se diluyen en 25 cm<sup>3</sup> de agua (factor de dilución de 12,5). De esa preparación se detecta la cantidad de renio en g/L. Una vez obtenido dicho valor, se multiplica por el factor de dilución. Con esto se obtiene el contenido de renio (g/L) en solución (sin cristalizar) en el instante de tiempo de la muestra. Conociendo que la especiación química del perrenato empleado contiene

80% p/p de Re, se calcula el contenido de  $\text{KReO}_4$  en (g/L) sin cristalizar. Dado que la concentración inicial de  $\text{KReO}_4$  es conocida (12 g/L) y suponiendo que todo el perrenato cristaliza y no forma otros intermediarios, la resta entre la concentración inicial y la concentración sin cristalizar en el tiempo t corresponde a la concentración de  $\text{KReO}_4$  cristalizado.

Ejemplo:

Prueba A

Muestra 3

t = 10 min

Contenido Re [g/L] = 0,44

Luego

Contenido de Re en solución [g/L] = 0,44 [mg/L]\*12,5 = 5,5 [g/L]

Contenido de  $\text{KReO}_4$  en solución [g/L] = 5,5 [g/L] / 0,8 = 6,88 [g/L]

Contenido de  $\text{KReO}_4$  cristalizado [g/L] = 12 [g/L] – 6,88 [g/L] = 5,12 [g/L]

**Tabla 28. Registro de datos de prueba A de cristalización**

Muestra	Tiempo (min)	Contenido Re solución (g/L)	Contenido KOH solución (g/L)	$\text{KReO}_4$ en solución (g/L)	$\text{KReO}_4$ cristalizado (g)	Determinación Re (g/L)	Dilución
1	0	9,63	0	12,03	0	0,77	12,5
2	5	7,88	8,42	9,84	2,16	0,63	12,5
3	10	5,50	16,83	6,88	5,13	0,44	12,5
4	15	2,75	25,25	3,44	8,56	0,22	12,5
5	20	2,13	33,66	2,66	9,34	0,17	12,5

**Tabla 29. Registro de datos prueba B de cristalización**

Muestra	Tiempo (min)	Contenido Re solución (g/L)	Contenido KOH solución (g/L)	KReO4 en solución (g/L)	KReO4 cristalizado (g)	Determinación Re (mg/L)	Dilución
1	0	9,63	0	12,03	0	0,77	12,5
2	5	7,63	8,42	9,53	2,47	0,61	12,5
3	10	5,25	16,83	6,56	5,44	0,42	12,5
4	15	2,88	25,25	3,59	8,41	0,23	12,5
5	20	1,88	33,66	2,34	9,66	0,15	12,5