



# Simulación de un proceso industrial de cristalización de Cloruro de Sodio (NaCl) y aplicaciones

## Josefina Renedo Omaechevarría

Catedrática de Escuela Universitaria del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria  
[josefina.renedo@unican.es](mailto:josefina.renedo@unican.es)

## Cynthia Sacristán Pérez

Equipos Nucleares, S. A.  
[cynthia.sacristan@gmail.com](mailto:cynthia.sacristan@gmail.com)

## Josefa Fernández Ferreras

Profesora Titular de Universidad del Departamento de Química e Ingeniería de Procesos y Recursos de la Universidad de Cantabria  
[josefa.fernandez@unican.es](mailto:josefa.fernandez@unican.es)

| Fecha presentación: 21/07/2014 | Aceptación: 04/11/2014 | Publicación: 23/12/2014

## Resumen

La cristalización a partir de disoluciones es importante industrialmente dada la gran variedad de sustancias que se comercializan cristalizadas. Para mejorar la enseñanza aprendizaje de esta Operación Básica, en este trabajo, realizado como Trabajo Fin de Carrera de Ingeniería Química, se ha implementado un programa de simulación de una cristalización, partiendo de los datos de una cristalización industrial de NaCl. El objetivo ha sido manejar herramientas de cálculo para simular y optimizar esta operación, lo que permite conocer más profundamente el proceso de la cristalización y la utilización de las herramientas de cálculo, es decir, utilizar simultáneamente los conocimientos adquiridos en las asignaturas de Operaciones con Sólidos y la de Simulación y Optimización de Procesos.

**Palabras clave:** Innovación educativa, Cristalización NaCl, Distribución tamaño de cristal, Simulación, Fortran

## Resum

La cristallització a partir de dissolucions és important industrialment donada la gran varietat de substàncies que es comercialitzen cristallitzades. Per millorar el procés d'ensenyament-aprenentatge d'aquesta Operació Bàsica, en aquest treball, realitzat com a Treball de Fi de Carrera de la titulació d'Enginyeria Química, s'ha desenvolupat un programa de simulació d'una cristallització industrial de NaCl. L'objectiu ha sigut manejar eines de càlcul per simular i optimitzar una cristallització, la qual cosa permet conèixer més profundament el procés de la cristallització i la utilització de les eines de càlcul, és a dir, utilitzar simultàniament els coneixements adquirits en les assignatures de Operacions amb Sòlid i la de Simulació i Optimització de Processos.

**Paraules clau:** Innovació educativa, Cristallització NaCl, Distribució tamany de cristall, Simulació, Fortran

## Abstract

Crystallization from solution is important industrially because of the variety of materials that are marketed in the crystalline form. To improve the teaching-learning process of this Unit Operation, in this work, performed as a Degree Final Project in Chemical Engineering studies, a simulation program of crystallization has been developed using data of an industrial NaCl crystallization process. The objective was the use of computational tools to simulate and optimize the crystallization, enabling a deeper insight into the crystallization operation and into the use of computational tools.

**Key words:** Educational innovation, Crystallization NaCl, Crystal size distribution, Simulation, Fortran



## 1. Introducción

La cristalización a partir de disoluciones es importante industrialmente dada la gran variedad de sustancias que se comercializan cristalizadas. En el campo alimentario se utiliza para fabricar helados, mantequilla, chocolate, sal, etc. Es también utilizada para separar y purificar especies químicas en las industrias petroquímicas. Su utilización es tan extensa debido a la gran pureza y la forma atractiva del producto sólido que se puede obtener en un solo paso de procesamiento. Además se puede realizar a temperaturas relativamente bajas y se emplea para producir sustancias a gran escala (producciones mayores de 100 millones de ton/año (Mullin, 1979)). Tal es el caso de materiales inorgánicos como el cloruro de sodio (NaCl) y el sulfato de amonio (fertilizante) y de materiales orgánicos como el ácido adípico, materia prima para la producción del nylon (Sutradhar, 2005) y en menor escala una gran cantidad de productos farmacéuticos.

La cristalización a nivel industrial tiene por objetivo obtener con el mayor rendimiento posible, un producto que sea puro y que tenga la distribución de tamaño de cristal (DTC) requerida. Para alcanzar una DTC se pueden buscar estrategias de control que permitan manipular ciertas variables. La DTC depende de la temperatura a la cual funciona el cristizador, debido a que ésta afecta al grado de sobresaturación y las velocidades de nucleación y crecimiento. Dado el extenso uso de la cristalización, lograr un buen control sobre este proceso es un objetivo que repercute significativamente en la economía.

En la enseñanza de la Ingeniería Química es una de las operaciones unitarias que se abordan habitualmente. Interesa mucho que los nuevos ingenieros conozcan la metodología de cálculo para programar o predecir la distribución de tamaño de los cristales a obtener. Realizar todos estos cálculos no tiene mucha complejidad, pero el problema es que para realizarlos es necesaria la consulta de gráficos, tablas, además de soluciones numéricas iterativas. Por eso es importante contar con programas computacionales, que permitan resolver los cálculos necesarios para programar la cristalización más rápido, con mayor exactitud, sin la necesidad de utilizar tablas ni gráficos y con una interfaz gráfica y visual muy intuitiva. Estos programas son una herramienta excelente en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la cristalización y en general en cualquier ámbito de la Ingeniería Química.

En la actualidad, gracias a la disponibilidad de microcomputadores cada vez más eficientes, el desarrollo de programas de simulación con aplicaciones específicas comienza a ser de gran importancia dentro del área de investigación en las universidades. Como resultado de estos trabajos se pretende dotar al sector industrial de una herramienta para el estudio y optimización de procesos en diferentes áreas de la producción. Hoy día se dispone de una gran cantidad de programas comerciales de simulación de procesos dirigidos a la industria química, petróleo y petroquímica, tales como HYSYS (Hyprotech, Ltd/AEA Engineering Software), ChemCad (Chemstations, Inc.), Aspen Plus (Aspen Technology, Inc.), etc., sólo por mencionar algunos (Petrides et al., 1994). Sin embargo, esta lista resulta limitada y se hace necesario realizar un programa cuando se quiere, como en este caso, simular una cristalización.

### 1.1 Objetivos de mejora del proceso de enseñanza-aprendizaje de la cristalización que se tratan de conseguir con el trabajo que se presenta

Teniendo en cuenta lo expuesto, los objetivos de este trabajo, realizado como Trabajo Fin de Carrera de los estudios de Ingeniería Química, han sido: 1) Realizar un programa de simulación en lenguaje Fortran para aplicarlo al proceso de cristalización del cloruro de sodio partiendo de datos experimentales de dicho proceso. 2) Una vez validado el programa, el objetivo final es utilizarlo para mejorar el proceso de enseñanza-aprendizaje de la cristalización dentro de la asignatura de Operaciones con Sólidos del Grado de Ingeniería Química utilizando simultáneamente los conocimientos que se adquieren en dicha asignatura y los de Simulación y Optimización de Procesos. Al tener que introducir y manejar los datos de una cristalización y las ecuaciones que rigen el proceso para la simulación, consideramos que se puede producir una mejora en los conocimientos de ambas materias.

## 2. Método y materiales

Para el cumplimiento de los objetivos planteados y que sustentan el desarrollo del presente trabajo se consideraron los siguientes aspectos metodológicos.

- El programa simulador del proceso de cristalización que se genera es general de manera que puede operar con cualquier material que realice el proceso en un cristizador de suspensión mezclada y separación de productos mezclados (MSMPR). Para ello, hay que mantener las características que corresponden a dicho proceso, llevar a cabo una fase experimental en la que se determinarán los parámetros de cristalización propios del material en cuestión y de las condiciones experimentales, que en nuestro caso han sido aportados por la fábrica que la empresa Solvay posee en Barreda (Cantabria) o bien, si no se dispone de datos experimentales, hay que recurrir a datos bibliográficos que posteriormente se introducirán en el simulador.
- Los datos aportados por Solvay que nos dan la distribución del tamaño de cristal en una cristalización de NaCl se muestran en la Figura 1.
- Densidad de suspensión (MT) 1325-1375 g/l. Se toma un valor medio
- Volumen de aguas madres en el magma (E) 80%
- Tiempo de residencia ( $\tau$ ) = 60 min
- Se considera que el factor de forma de volumen de los cristales es  $k_v = 1$
- Por otro lado, lo que se obtenga en este trabajo, respecto a la velocidad de nucleación podrá ser aplicado únicamente a la nucleación secundaria puesto que está basado en la ecuación cinética de la velocidad de nucleación de este tipo de nucleación. Para un proceso de nucleación homogénea o heterogénea, la metodología sería la misma, pero cambiarían las expresiones y los parámetros requeridos.

Masa de cristales m(g)	1,372	1,129	4,15	8,58	35,810	43,431	5,402
Luz de malla L(mm)	Tapadera	0,1	0,125	0,16	0,2	0,315	0,5

Figura 1. Datos de distribución de tamaño de cristal en una cristalización de NaCl aportados por Solvay

El programa está desarrollado en el lenguaje de programación FORTRAN (FORMulaTRANslator) que tiene como objetivo el manejo de la información pertinente a la simulación de un proceso industrial y que realiza dicha simulación bajo una estructura secuencial que requiere una serie de arreglos matriciales y vectoriales, utilizados durante la simulación.(Baeza-Pereira, 2013)

**Lógica de ejecución del programa**

El simulador desarrollado está fundamentado en dos programas ejecutables que se describen a continuación. (Graber et al. 1992; Taboada et al., 1993)

- El programa principal con el que se calculan las distribuciones de tamaño del cristal así como las velocidades de nucleación, B y crecimiento, G, a partir de datos experimentales y una nueva DTC para un tamaño de cristal deseado que se puede programar como un tamaño medio deseado o un tamaño predominante deseado ( $L_{med}$  o  $L_{pred}$ ).
- La interfaz de este programa principal, permite la introducción del tamaño de cristal requerido ( $L_{med}$  o  $L_{pred}$ ) por parte del usuario así como el acceso a los resultados intermedios y finales de la simulación.
- El programa secundario se basa en la subrutina de Levenberg-Marquardt. Únicamente se optimizan los parámetros cinéticos para la ecuación que relaciona ambas velocidades: la de nucleación secundaria, B y la de crecimiento, G. Para llegar a estos resultados se requiere la realización de una serie de simulaciones con el programa principal para obtener todos los datos necesarios para la resolución de un sistema de ecuaciones no lineales con 4 valores a calcular. La interfaz permite el acceso al resultado de todo el proceso iterativo así como para los resultados finales de los parámetros cinéticos buscados.

A continuación se explica la estructura y los detalles más relevantes para la comprensión de los programas principal y secundario y la Figura 2 lo explica de manera esquemática. (Henry, 2013)

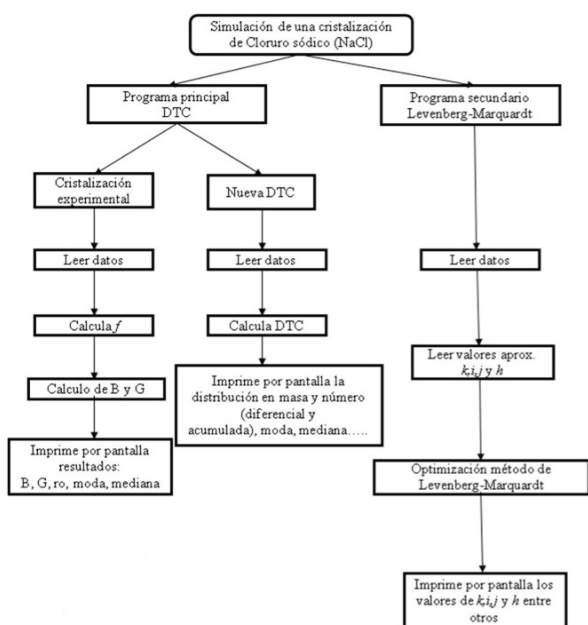


Figura 2. Esquema programa principal y programa secundario.

El programa principal consta de las siguientes secuencias:

- *Declaración de parámetros y variables.* Incluye parámetros y variables para el cálculo de la velocidad de nucleación, B y crecimiento, G, la distribución de cristales, y las variables correspondientes al cálculo de la correlación lineal.
- *Lectura de datos.* Todos los datos aportados por Solvay y presentados anteriormente, se leen dentro del programa o se piden por pantalla para proceder a su lectura.
- *Cálculo del % en masa* que queda en cada tamiz
- *Cálculo del número de partículas y la densidad de población* en cada tamiz.
- *Regresión lineal.* Calcula automáticamente la pendiente y la ordenada en el origen necesarias para conocer el valor de la velocidad de crecimiento G, densidad de población de núcleos  $n_0$  y a partir de ellos se calcula la velocidad de nucleación B. También se calcula cuál es el coeficiente de correlación lineal para analizar el tipo de nucleación del que se trata y mostrar si existe alguna irregularidad.
- *Cálculo de las distribuciones acumulativas y diferenciales en número y masa* de los cristales.
- *Resultados.* Se describe cómo y qué datos son lo que se desea que se muestren por pantalla.

El programa resuelve cada una de las ecuaciones que se introducen para los cálculos. Gracias al uso de bucles *do*, que recorren desde el primer valor hasta el valor *NUM* (número de datos), sólo se necesita escribir una ecuación y no *n* ecuaciones para su resolución (De la Fuente, 1998).

Los pasos que sigue el programa secundario o subrutina serían:

- *Declaración de parámetros y variables.* Incluye parámetros y variables para el cálculo de los parámetros cinéticos, variables de cálculo y variables intrínsecas de la subrutina.
- *Lectura de datos.* Cabe destacar los valores iniciales de los parámetros cinéticos a optimizar dados por el usuario. Son todos valores adimensionales:

$$\begin{aligned}
 X(1) &= 1.0 \\
 X(2) &= 1.0 \\
 X(3) &= 1.5 \\
 X(4) &= 5.0
 \end{aligned}$$

- *Sentencias ejecutables.* Aquí se encuentra el cálculo propiamente dicho de la optimización de los parámetros cinéticos. En estas sentencias también se encuentran las llamadas a las subrutinas dentro de un bucle para obtener el perfil deseado en un número dado de iteraciones. La exactitud de la integración es controlada con el parámetro  $\mu$  ( $\mu$ ).
- La subrutina integra un sistema de 'n' ecuaciones diferenciales de primer orden a lo largo de un intervalo de condiciones iniciales adecuadas, utilizando el método de Levenberg-Marquardt hasta que la diferencia de los mínimos cuadrados se hace mínima.
- El bucle *do* lo que hace es resolver un problema no lineal por mínimos cuadrados que consiste en encontrar el mínimo global de la suma de los cuadrados de *m* funciones no lineales, es decir:

Ec.1 
$$\min_{x \in \mathbb{R}^n} f(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m r_i^2(x) = \frac{1}{2} \|r(x)\|_2^2$$

Proporciona soluciones sin ningún tipo de problemas para sistemas sin singularidades ni rigidez como el resuelto en este proyecto.

En este método suele usarse un valor grande inicialmente. Por tanto, la matriz Hessiana tiene poco efecto en la determinación de la dirección de búsqueda. Inicialmente, la búsqueda es similar a la del método de Cauchy. Después de un cierto número de iteraciones (cuando se espera que la solución esté ya cerca del mínimo) el valor se vuelve pequeño y el efecto de la matriz Hessiana es similar al del método de Newton.

Lo que se hace es realizar el cálculo de la matriz jacobiana analíticamente. Cuando la complejidad del cálculo de la matriz es mayor, lo usual es calcular mediante su aproximación por diferencia finitas.

La exactitud de la integración es controlada con el parámetro  $\mu$  (mu). A medida que compila el programa, este valor se va haciendo más pequeño ( $\mu/10$ ) hasta que se alcanza el control.

El cálculo se realizó con dos tolerancias (tol) y se compararon los resultados obteniéndose resultados idénticos. La convergencia se alcanza cuando:

$$\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| < tol, \text{ en nuestro caso } dnor < tol$$

Las subrutinas externas se colocan después de la sentencia de fin del programa de Levenberg-Marquardt:

· Subrutina *fx*.

En esta subrutina deben de aparecer las funciones objetos de estudio. Son definidas por el usuario las 'n' ecuaciones.

Si alguno de los datos cambia, hay que modificar estas ecuaciones para que la resolución del problema sea la adecuada.

En nuestro caso estas funciones son cuatro, al igual que el número de incógnitas o parámetros a optimizar:

$$\begin{aligned} f(1) &= (x(1))^{(8.560736e-04)**x(2))^{(1325.2**x(3))^{(3.862**x(4))}-1058910} \\ f(2) &= (x(1))^{(1.838646e-03)**x(2))^{(1326.83**x(3))^{(2.161**x(4))}-90018.1} \\ f(3) &= (x(1))^{(1.637516e-03)**x(2))^{(1342.8**x(3))^{(2.297**x(4))}-114925} \\ f(4) &= (x(1))^{(1.406366e-03)**x(2))^{(1368.5**x(3))^{(2.591**x(4))}-200688} \end{aligned}$$

El modelo de estas ecuaciones es:

Ec.2 
$$f(x) = k \cdot G^{**} i \cdot MT^{**} j \cdot TIPS^{**} h - B$$

donde  $k, i, j$  y  $h$  son  $x(1), x(2), x(3)$  y  $x(4)$  respectivamente

· Subrutina *derfx*.

En ella se recogen las derivadas de las ecuaciones anteriores con respecto a cada uno de los parámetros. Cada una de estas derivadas forma parte de los términos de la matriz jacobiana.

La matriz jacobiana de la función  $F: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ , denotada por  $J_F(x)$  o por  $F'(x)$ , es una matriz de tamaño  $n \times n$ , en la que en la  $i$ -ésima fila están las  $n$  derivadas parciales de  $F_i$ . Se ha calculado la matriz jacobiana analíticamente. Cuando la complejidad del cálculo de la matriz es mayor,

lo usual es calcular mediante su aproximación por diferencias finitas.

$$J_F = F'(x) = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial F_1} & \frac{\partial F_1}{\partial F_2} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial F_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial F_1} & \frac{\partial F_2}{\partial F_2} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial F_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial F_1} & \frac{\partial F_n}{\partial F_2} & \dots & \frac{\partial F_n}{\partial F_n} \end{bmatrix} \quad \text{Ec.3}$$

- Subrutina *dmax*.
- Subrutina *prod*.
- Subrutina *Gauss*.

El método de Gauss para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados está basado en la resolución de una sucesión de aproximaciones lineales de  $r(x)$  de acuerdo con el algoritmo de la Figura 3.

Cada uno de los subproblemas del paso 1 es un problema lineal de mínimos cuadrados del tipo:

$$\min_{x \in \mathbb{R}^n} \|Ax - b\|_2 \quad \text{Ec.4}$$

La solución de esos subproblemas, una dirección de descenso, si  $J(x_k)$  es de rango completo, está dado por:

$$p_k = x - x_k = -(J(x_k)^T J(x_k))^{-1} J(x_k)^T r(x_k) \quad \text{Ec.5}$$

Para su resolución numérica, no conviene utilizar las ecuaciones normales, por su posible mal condicionamiento numérico, sino algún método basado en transformaciones ortogonales que factorice la matriz  $J(x_k)$  en la forma QR. La solución, una vez llevada a cabo esa factorización, se obtendría de la resolución de un sistema triangular superior con R.

Si  $J(x_k)$  no tiene rango completo,  $p_k$  debe ser aquella de entre todas las soluciones existentes que tenga norma mínima:

$$p_k = -J(x_k)^T r(x_k) \quad \text{Ec.6}$$

Basados en la dificultad de resolución del problema, se elige el método de Gauss con sustitución inversa y pivoteo parcial. Es la forma más sencilla y la utilizada en nuestro programa para resolver el problema. Lo que destaca de este proceso y lo hace diferente a otros procesos de resolución es:

- Seleccionar el elemento (en la misma columna) que esté por debajo de la diagonal y que tome el valor absoluto mayor. Ese elemento será considerado como el pivote. (*ipvt*)

**Paso 0** - Definir un  $x_0$ ; hacer  $k = 1$  y  $x_k \leftarrow x_0$ .  
**Paso 1** - Determinar  $\min_{x \in \mathbb{R}^n} \|r(x_k) + J(x_k)(x - x_k)\|_2$ .  
**Paso 2** - Si  $\|x - x_k\| < Tol$ , parar: el problema está resuelto; si no, hacer  $k = k + 1$ ,  $x_k = x$  e ir al paso 1.

Figura 3. Algoritmo de Gauss-Newton para resolver problemas no lineales de mínimos cuadrados

$smax=dabs(a(ipvt(k),k))$

Intercambio de filas:

$iaux=ipvt(k)$

$ipvt(k)=ipvt(l)$

$ipvt(l)=iaux$

· Otros cálculos relacionados con la factorización y resolución de la matriz con ayuda de bucles:

$doi = k+1,n$

$ip = ipvt(i)$

$r = a(ip,k)*r1$

do  $j = k+1,n$

$a(ip,j) = a(ip,j)-r*a(pi,j)$

end do

$a(ip,k) = -r$

end do

· La sustitución inversa en sí:

$x(n) = b(ipvt(n))/a(ipvt(n),n)$

$doi = n-1,1,-1$

$pi = ipvt(i)$

$c = b(pi)$

do  $j = i+1,n$

$c = c-a(pi,j)*x(j)$

end do

$x(i) = c/a(pi,i)$

end do

Estas tres últimas subrutinas se sacan del programa principal para hacer menos tedioso el proceso iterativo y que se llegue a la resolución del problema de una forma más rápida, pero no dejan de formar parte del cálculo básico para la resolución del problema.

Si en nuestro proceso de cristalización cambia algunos de los datos experimentales, la realización de estas subrutinas no varía como tampoco varían las descritas anteriormente ( $f$  y  $derfx$ ).

### 3. Análisis, resultados y conclusiones

#### Caso de estudio para la validación

Con el objetivo de validar el modo de operar del programa, se realiza una simulación partiendo del análisis granulométrico aportado por Solvay presentado en la Tabla 1 para comparar los valores que se obtienen haciendo los cálculos o mediante la simulación.

En dicha tabla se muestra la luz de malla de los tamices y los valores que se obtienen al realizar un tamizado posterior a la cristalización con el objetivo de separar los cristales de acuerdo a su tamaño.

De esta tabla se deriva el número de datos, NUM, que corresponde al número de vibrotamices a través de los cuales pasa la muestra para obtener la distribución de tamaño. Por tanto, NUM=7

Se introducen también los datos suministrados por Solvay que se han indicado previamente y los dos últimos recogidos de la bibliografía (Myerson, 2002)

- Densidad de suspensión (MT) 1325-1375 g/L
- Volumen de aguas madres en el magma (E) 80%
- Tiempo de residencia ( $\tau$ ) = 60 min
- Densidad del NaCl ( $\rho$ ) = 2,165 g/cm<sup>3</sup>
- Volumen de la suspensión = 1L

Todos estos datos son importantes debido a que, sin un grupo de valores experimentales para ajustar los modelos, no sería posible realizar la estimación de, por ejemplo, los parámetros cinéticos de la ecuación que relaciona la velocidad de nucleación, B, con la velocidad de crecimiento, G. Este grupo de valores experimentales a su vez, limita la aplicabilidad de los parámetros estimados.

Operando con los valores de la distribución de tamaño experimental podemos obtener el número de cristales por unidad de volumen de tamaño  $L_i$  e inferiores a partir de la siguiente fórmula (MacCabe et al., 1998)

$$N_i = \frac{m_i}{\rho \cdot Kv \cdot L_i^3} \quad \text{Ec.7}$$

donde  $m_i$  es la masa depositada en cada tamiz de apertura  $L_i$ .

Y con ella, la densidad de población:

$$n_i = \frac{N_i}{V_{susp} \cdot \Delta L} \quad \text{Ec.8}$$

Teniendo en cuenta que el cristizador es un cristizador ideal MSMPR que trabaja en continuo, la expresión de su balance de materia es:

$$\tau G \frac{dn}{dL} + n = 0 \quad \text{Ec.9}$$

Integramos Ec.9 y obtenemos una ecuación lineal, a partir de la cual podemos sacar los valores buscados de las velocidades de crecimiento del cristal G y densidad de población de núcleos  $n_0$  y una vez obtenido el valor de B a partir de la Ec. 11

$$Ln n = Ln n^0 - \frac{L}{G \cdot \tau} \quad \text{Ec.10}$$

$$n^0 = \frac{E \cdot B}{G} \quad \text{Ec.11}$$

Los resultados obtenidos con el simulador a partir de los datos experimentales son los de la Figura 4.

L(mm)	$N_i$ (número cristales/l)	$Ln$ (crist./l·mm) $n=$
0,1125	398691	16,5848
0,1425	662438	16,7561
0,18	679534	16,648
0,2575	968810	15,9466
0,4075	296455	14,2871
0,605	11267	10,8903

Figura 4. Datos de la densidad de población obtenida a partir de los datos experimentales.

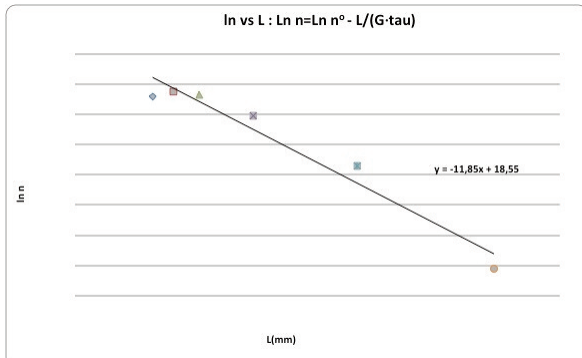


Figura 5. Representación de Ln de n frente a L (mm) .

Representando gráficamente Ln n en las ordenadas y en abscisas el diámetro medio correspondiente a cada fracción retenida entre dos tamices consecutivos (o sea la media aritmética de la abertura de los tamices, para nosotros L(mm)):

$$\text{Ec.12 } d_m = \frac{d_i + d_{i-1}}{2}$$

obtenemos la Figura 5.

$$-11,85 = \frac{-1}{G \cdot 60} \rightarrow G = 1,406366 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mm}}{\text{min}}$$

$$Ln n_0 = 18,55 \text{ crist/l.mm}$$

$$n_0 = 0,8 \times 10^3 / 1,406366 \cdot 10^{-3}$$

$$B = 200688 \text{ núcleos / volmin}$$

Los valores de las velocidades de nucleación y crecimiento son los que se obtienen numéricamente a partir de la regresión lineal y coinciden con los obtenidos utilizando el simulador una vez introducidos los datos requeridos que se han indicado anteriormente.

Mientras la cristalización se realice en las condiciones experimentales de sobresaturación, velocidad de agitación, densidad del sólido que hemos medido en el simulador, los valores de  $n_0$ , G y B, que dependen de esos parámetros serán constantes y se podrán utilizar aunque varíe el tiempo de residencia y por tanto el tamaño de cristal.

Una vez que se ha validado la utilización del simulador se presentan el resto de resultados

#### Resultados

Recordamos la ecuación fundamental de una cristalización ideal base de este proyecto

$$n = n_0 e^{-\left(\frac{L}{G \cdot \tau}\right)} = n_0 e^{-z}$$

Con los valores obtenidos para los parámetros  $n_0$  y G la expresión queda:

$$n = 1,14 \cdot 10^8 \cdot e^{-L/1,406366 \cdot 10^{-3} \cdot 60} \quad \text{Ec.13}$$

A partir de esta ecuación se pueden obtener ecuaciones diferenciales o acumulativas de la distribución del tamaño de los cristales siendo las más utilizadas las distribuciones en número o en masa cuyas expresiones son las siguientes:

$$\mu_0 = 1 - e^{-z}; \quad d\mu_0/dz = e^{-z} \text{ para las distribuciones en número}$$

$$\mu_3 = 1 - (1+z+1/2 z^2 + 1/6 z^3) e^{-z}; \quad d\mu_3/dz = z^3 e^{-z} / 6 \text{ para las distribuciones en masa.}$$

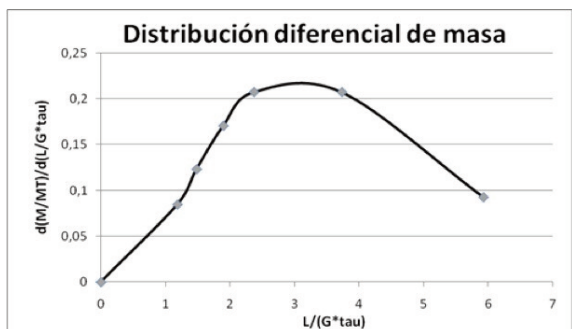
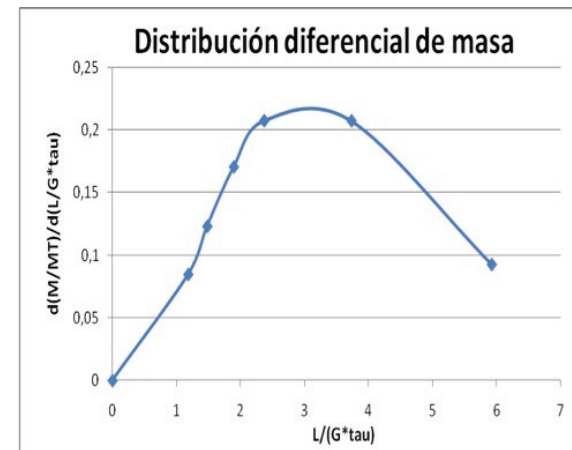
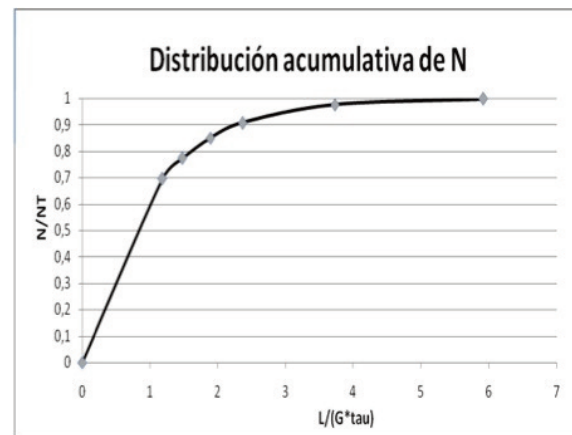
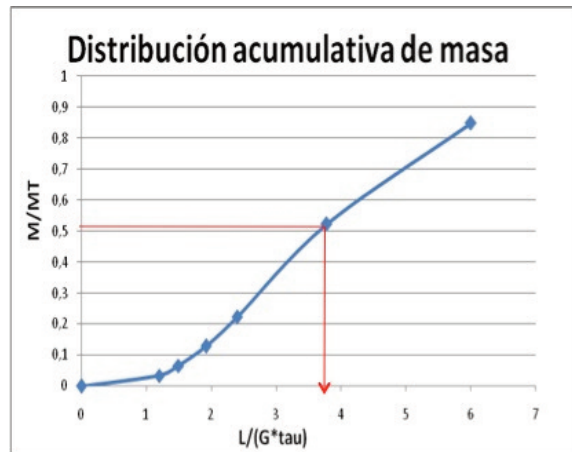


Figura 6 Distribuciones de tamaños acumulada o diferencial en masa o número de partículas obtenidas por simulación a partir de los datos de Solvay.

La Figura 6 muestra las distribuciones de tamaño que se obtienen utilizando el programa de simulación.

Estos primeros resultados muestran la simplificación del proceso de obtención de distribuciones de tamaños a partir de datos experimentales que se consigue empleando el programa de simulación; sin embargo la aplicación práctica o el objetivo principal de este proyecto es obtener la distribución de tamaño de cristal (DTC) para una cristalización de NaCl con un tamaño requerido una vez conocida la ecuación cinética de la misma. La programación se puede hacer considerando un tamaño predominante,  $L_{pred}$ , o considerando que la mitad de la distribución sea menor que un determinado tamaño,  $L_{medio}$  (McCabe et al, 1998).

Para esta predicción se requieren los siguientes datos de entrada al simulador:

- Número de datos (NUM)
- Fracción de volumen (E)
- Velocidad de crecimiento (G)
- Tiempo de residencia ( $\tau$ )

#### Diseño del proceso con Tamaño Predominante, $L_{pred}$ :

El tamaño predominante o moda, es un parámetro típico para el diseño de una cristalización y está estrechamente relacionado con el tiempo de residencia de los cristales. Esta relación viene dada por:

$$\text{Ec.14} \quad z = \frac{L_{pred}}{G \cdot \tau} = 3$$

La gráfica correspondiente a la distribución diferencial en masa, presenta un nodo cuando el valor  $dx_m/dz$  es máximo.

Se puede observar que el nodo, corresponde al valor de la abscisa  $z=3$  que es el valor de  $z$  para el cual hay mayor número de partículas.

Puesto que el parámetro  $G$  lo conocemos, podemos programar una cristalización con un tiempo medio de residencia de las aguas madres en el cristizador que nos permita obtener el tamaño predominante deseado ( $L_{pred}$ ), también llamado moda.

El tamaño óptimo de los cristales de NaCl, desde el punto de vista comercial para la fábrica de Solvay, se encuentra entre 500-125  $\mu\text{m}$ . Por tanto, si elegimos como tamaño predominante un valor en ese rango, por ejemplo 250  $\mu\text{m}$  y despejamos de ahí el tiempo de residencia nos queda:

$$3 = \frac{0.25}{1.406366 \cdot 10^{-3} \cdot \tau} \rightarrow \tau = \frac{0.25}{1.406366 \cdot 10^{-3} \cdot 3}$$

$$\tau = 59.934 \text{ min}$$

El tiempo de residencia que hemos considerado a la hora de realizar nuestro programa ha sido de 60 min y el tiempo de residencia requerido para alcanzar ese tamaño óptimo de 250  $\mu\text{m}$  es prácticamente el mismo, lo que significa que el proceso industrial se ha llevado a cabo en condiciones próximas a las óptimas basándonos en un diseño que considera como objetivo un tamaño predominante

Sin embargo, si el tamaño predominante que queremos es el máximo del intervalo (500  $\mu\text{m}$ ), entonces:

$$3 = \frac{0.5}{1.406366 \cdot 10^{-3} \cdot \tau} \rightarrow \tau = \frac{0.5}{1.406366 \cdot 10^{-3} \cdot 3}$$

$$\tau = 113.87 \text{ min}$$

Por tanto, deberíamos aumentar nuestro tiempo de residencia inicial, justo el doble que para un tamaño predominante de la mitad.

Resumiendo:

Para tamaño predominante ( $L_{pred}$ ) 0.395 mm:

· Tiempo de residencia: 60 min

Para tamaño predominante ( $L_{pred}$ ) 0.25 mm:

· Tiempo de residencia: 56.394 min

Para tamaño predominante ( $L_{pred}$ ) 0.5 mm:

· Tiempo de residencia: 113.87 min.

Introduciendo el nuevo tiempo de residencia en el simulador se obtendrían las nuevas distribuciones de tamaño de cristal correspondientes a los diferentes tiempos de residencia.

#### Diseño del proceso con Tamaño medio ( $L_{med}$ )

Otro parámetro de diseño es la mediana que corresponde al tamaño tal que la mitad de la muestra se sitúa por encima de él y la otra mitad por debajo. Se puede determinar gráfica y numéricamente.

En la distribución acumulada en masa que se presenta en la Figura 6 se ve que la abscisa correspondiente a la ordenada  $y_m=0,5$ , nos dará el valor de  $z$  al que corresponderá un valor de  $L_{medio}$ :

$$z = \frac{L_{medio}}{G \cdot \tau} = 3.67 \quad \text{Ec.15}$$

El 50% de la muestra tiene un tamaño superior a éste. La distribución no llega hasta el 100% lo que indica que el proceso no estaría finalizado aunque alcanzamos el valor de diseño que nos interesa.

Si queremos obtener un tamaño medio de 0.375 mm que sería un tamaño de partícula entre los valores comercialmente deseados por Solvay, 0.25mm y 0.5 mm tendríamos:

$$3,67 = \frac{0.375}{1.406366 \cdot 10^{-3} \cdot \tau} \rightarrow \tau = \frac{0.375}{1.406366 \cdot 10^{-3} \cdot 3.67}$$

$$\tau = 72.65 \text{ min}$$

Las nuevas distribuciones de tamaños que obtendríamos serían las de la Figura 7.

El siguiente objetivo del trabajo que se lleva a cabo con el programa secundario de la simulación es la deducción de la ecuación cinética para la velocidad de nucleación.

#### Deducción de la ecuación cinética para la velocidad de nucleación secundaria

Generalmente, las ecuaciones utilizadas para la cinética de cristalización son empíricas y válidas únicamente en el rango de las condiciones de operación estudiadas. En este proyecto se utiliza una ecuación semiempírica que se puede utilizar en un rango más abierto de condiciones de operación ya que nos basamos en fundamentos teóricos. (Graber et al, 1992)

Para el caso de nucleación secundaria como la que se produce con el NaCl durante una cristalización industrial: Consideramos que:

1. Se originan en un principio fuentes de nucleación en la superficie de lo que se conoce como cristales madre. En esta etapa la velocidad se puede expresar como fun-

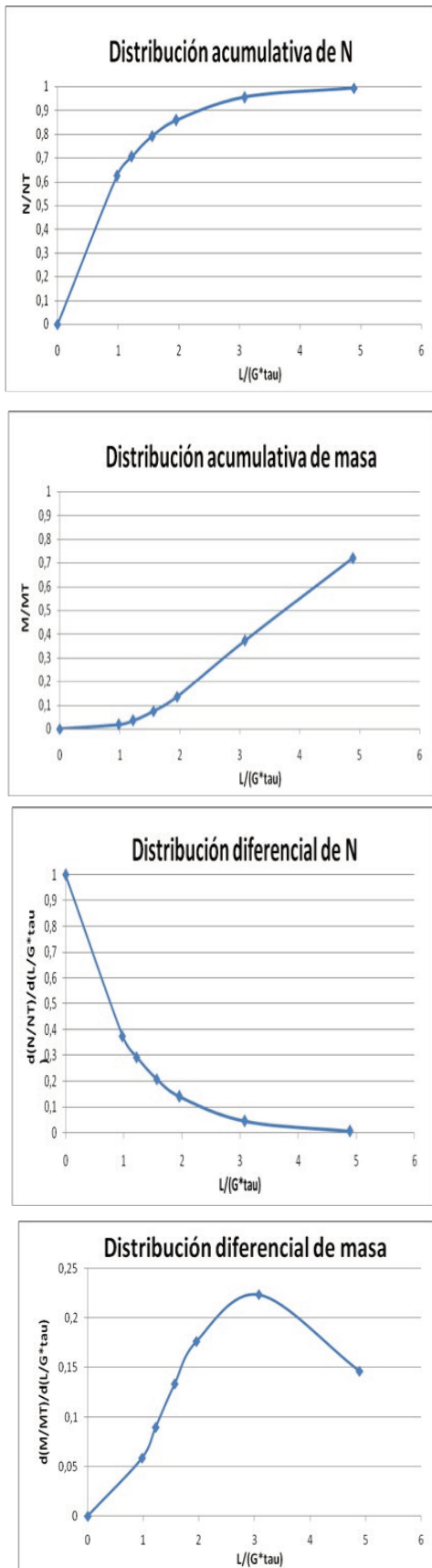


Figura 7. Nuevas distribuciones de tamaños para un Lmedio = 0,375 y tiempo de residencia 72,65 min.

ción de la sobresaturación o de la velocidad de crecimiento.

2. Se forman los cristales por esfuerzos cortantes o colisión de unos cristales con otros o con las paredes del cristizador. La cantidad de cristales formados va a depender de 3 factores:

- Flujo de los cristales (Nº de Reynolds,  $Rep$ )
- Fuerza de gravedad (Nº de Froude,  $Frp$ )
- Probabilidad de colisión en fracción de volumen ( $1-E$ )

En nuestro caso al tratarse de un cristizador con agitador, se utiliza la velocidad de éste como representación del número de Reynolds y el número de Froude, y se introduce un grupo adimensional X para caracterizar las condiciones hidrodinámicas:

$$X = (1 - E) \cdot Rep \cdot Frp \quad \text{Ec.16}$$

$$Frp = \frac{u^2}{L \cdot g} \quad \text{Ec.17}$$

$$Rep = \frac{u \cdot L}{\nu} \quad \text{Ec.18}$$

$$(1 - E) = \frac{MT}{ros} \quad \text{Ec.19}$$

$$X = \frac{MT \cdot TIPS}{ros \cdot \nu \cdot L} \quad \text{Ec.20}$$

Este grupo adimensional X, es proporcional a la energía de colisión sobre el área superficial, por tanto, puede usarse para la expresión de fuentes de nucleación de la segunda etapa.

Con todo lo anterior, podemos decir que esta nucleación secundaria se estudia en base a la ecuación semiempírica:

$$B = (K1 \cdot G^i) \cdot (K2 \cdot X^j) \quad \text{Ec.21}$$

Lo que se expresa como:

$$B = k \cdot G^i \cdot MT^j \cdot TIPS^h \quad \text{Ec.22}$$

Una vez conocida la ecuación a resolver y el método iterativo a utilizar, nuestro objetivo es determinar los parámetros  $k, i, j$  y  $h$  de la ecuación cinética, que relacionan las variables de operación del cristizador con la velocidad de nucleación, B y crecimiento, G, una vez conocidas estas últimas.

Partimos del punto  $x_0 = [1.0, 1.0, 1.5, 5.0]^T$  y vamos dando a la función  $f(x)$ , (Ecuación 23), obtenida a partir de la Ec.22, los valores de G, MT, TIPS y B que aparecen en la Figura 8.

$$\text{Ec.23 } f(x) = x_1 \cdot G^{x_2} \cdot MT^{x_3} \cdot TIPS^{x_4} - B$$



Velocidad de crecimiento G (mm/min)	Densidad de suspensión MT (g/L)	Velocidad de agitación TIPS (m/s)	Velocidad de nucleación B (núcleos/vol. min.)
8.560736·10 <sup>-4</sup>	1325.2	3.862	1058910
1.838646·10 <sup>-3</sup>	1326.83	2.161	90018.1
1.637516·10 <sup>-3</sup>	1342.8	2.297	114925
<b>1.406366·10<sup>-3</sup></b>	<b>1368.5</b>	<b>2.591</b>	<b>200688</b>

Figura 8. Tabla de datos que se introducen en la función f(x), ecuación 23

De los valores de la Figura 8, los destacados en negrita corresponden como puede verse, a los obtenidos con los datos experimentales suministrados por Solvay. El resto de los datos de la velocidad de nucleación, B, y la velocidad de crecimiento, G, han sido obtenidos a través de una serie de simulaciones con nuestro programa, pues se requieren al menos 4 grupos de datos para obtener los valores de los 4 parámetros que hay que calcular.

Para resolver el sistema de ecuaciones no lineal, necesitamos los siguientes datos de entrada en el simulador:

- Número de ecuaciones (m)
- Número de incógnitas (n)
- Velocidad de nucleación (B). Calculada anteriormente: B = 200688 núcleos./vol·min
- Velocidad de crecimiento (G). Calculada anteriormente: G = 1,406366 · 10<sup>-3</sup> mm/min
- Densidad de suspensión (MT). Valores entre 1325 - 1375 g/L
- Velocidad de agitación (TIPS). Valores en torno a 3 m/s
- Valores aproximados de los parámetros a determinar:
  - k = 1.0
  - i = 1.0
  - j = 1.5
  - h = 5.0

Resolviendo el sistema de ecuaciones no lineal mediante el método iterativo de Levenberg-Marquardt, los resultados obtenidos para los parámetros incógnita de nuestra ecuación cinética son los que se indican en la Figura 9.

Por tanto la ecuación cinética para una nucleación secundaria de NaCl, limitando a dos el número de decimales queda definida de la siguiente manera:

$$Ec.24 \quad B = 0,54 \cdot G^{1,11} \cdot MT^{2,31} \cdot TIPS^{5,71}$$

#### Conclusiones

Con datos experimentales de una cristalización de NaCl suministrados por Solvay y mediante el simulador realizado en el proyecto, se han obtenido los valores de los parámetros de la ecuación fundamental de una cristalización MSMR obteniéndose la ecuación de la densidad de población aplicada a dicha cristalización.

x <sub>1</sub> = k	x <sub>2</sub> = i	x <sub>3</sub> = j	x <sub>4</sub> = h
0,54	1,11	2,31	5,71

Figura 9. Tabla de resultados de los parámetros cinéticos de B°.

A partir de los valores de G y n<sub>0</sub> se obtuvo el valor de B° = 200688 núcleos/vol. min para la velocidad de nucleación secundaria.

A partir de un tamaño de cristal deseado (L<sub>pred</sub> o L<sub>medio</sub>), dado por el usuario, el programa predice el tiempo de residencia óptimo para obtener nuestro objetivo y la nueva distribución de tamaño de cristal.

Utilizando el programa realizado con el simulador se han determinado los parámetros que contiene la ecuación cinética de nucleación secundaria para la cristalización de NaCl obteniéndose valores coherentes y dentro del rango de valores teóricos.

#### 4. Bibliografía

- Baeza Pereyra Julio R. 2013. <http://es.scribd.com/doc/134354195/Apuntes-Tutorial-Rapido-de-Fortran-Baeza-Pereyra>
- Fuente de la O'Connor, José Luis. *Técnicas de Cálculo para Sistemas de Ecuaciones, Programación Lineal y Programación Entera*. 2ª ed. Editorial Reverte, 1998.
- Graber, Teófilo A.; Lam, Elizabeth; Taboada M. Elisa. "Cristal un programa para cristalizadores continuos". *Ingeniería Química*, Febrero, (1992): 209-214.
- Henri C.; Gavin P. The Levenberg-Marquardt method for nonlinear least squares curve-fitting problems. Department of Civil and Environmental Engineering. Duke University, (2013).
- McCabe Warren L.; Smith Julian C.; Harriott Peter. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. 4ª ed McGraw-Hill, (1998).
- Mullin J. W. Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., Crystallization 7, 1979: 283-285.
- Myerson, Allan S. *Handbook of Industrial Crystallization*. 2ª ed. Butterworth Heinemann, (2002)
- Petrides D.P.; Koulobis, A.; Pericles, T.L. "The Role of Process Simulation in Pharmaceutical Process Development and Product Commercialization". *Pharmaceutical Engineering Journal*, January/February, 22 (1), 2002: 1-8.
- Sutradhar, B.C. (2005) *Crystallization of adipic acid from its solution in aqueous nitric acid*. Patente N° US6946572B2
- Taboada M.E; Graber T.E. "La Cristalización en Continuo y Discontinuo. Métodos para Obtener Cinéticas de Nucleación y Crecimiento". *Ingeniería Química*, Enero, 1993: 217-220.



| Cita recomendada de este artículo

Renedo Omaechevarría, Josefina; Sacristán Pérez, Cynthia y Fernández Ferras, Josefa (2014). Simulación de un proceso industrial de cristalización de Cloruro de Sodio (NaCl) y aplicaciones. *@tic. revista d'innovació educativa*. (n° 13). URL. Fecha de consulta, dd/mm/aaaa.