

MODELIZADO Y SIMULACIÓN DE UN
CRISTALIZADOR CONTINUO
INDUSTRIAL.
OSCILACIONES, SEMBRADO Y
PROGRAMACIÓN EN SCILAB

MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y APLICACIONES DE LOS
MATERIALES CERÁMICOS

SIT043 TRABAJO FIN DE MÁSTER (INVESTIGACIÓN)

CURSO 2013/14

Autor: Juan Miguel Tiscar Cervera

Tutor: Juan Carlos Jarque Fonfria

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto no hubiera sido posible sin la ayuda de María Gil y Raúl Sangros, técnicos de la planta de UBE CHEMICAL EUROPE S.A de Castellón de la Plana, cuya ayuda cimentó y permitió la realización del mismo.

CONTENIDO

Agradecimientos.....	2
1 Introducción.....	4
1.1 Nucleación y Crecimiento	8
1.2 Comportamiento oscilatorio de la cristalización industrial	13
2 La simulación de la cristalización	15
3 Resolución de los balances de población	19
4 Modelizado de la cristalización industrial	21
4.1 Introducción	21
4.2 Momentos de la distribución	21
4.3 Deducción del modelo	22
4.4 Resumen de la estrategia de modelizado	25
4.5 Diferencias Finitas	27
4.6 Resolución del sistema matricial	30
4.7 Sistema RRS.....	31
4.8 Optimización	32
5 Resultados	33
5.1 Valores Experimentales	33
5.1.1 Tamaño Medio de producto.....	34
5.1.2 Sembrado	35
5.2 Variables a optimizar e intervalo de valores.....	39
5.3 Solución del sistema	40
6 Simulaciones con el modelo diseñado	44
7 Conclusiones.....	47
8 Bibliografía.....	48
9 Anexo I.....	50
10 Anexo II	55

1 INTRODUCCIÓN

La cristalización es la formación de partículas sólidas a partir de una fase homogénea. La formación de partículas sólidas puede tener lugar a partir de un vapor, como la nieve, mediante la solidificación de un líquido fundido, como ocurre en la formación de grandes monocristales, o bien como cristalización de una disolución líquida.

La cristalización de disoluciones es industrialmente importante dada la gran variedad de materiales que se comercializan en forma cristalina. Su amplia utilización se debe a dos razones: un cristal formado a partir de una disolución impura es esencialmente puro (excepto cuando se forman cristales mixtos), y la cristalización proporciona un método práctico para la obtención de sustancias químicas puras en una condición adecuada para su envasado y su almacenamiento. Por otra parte, no cabe duda que un buen rendimiento y una elevada pureza son dos objetivos importantes de la cristalización, pero el aspecto y el intervalo de tamaños del producto cristalino es también importante. Si los cristales intervienen en un proceso posterior, para filtración, lavado, reacción con otros productos químicos, transporte y almacenamiento, es deseable que su tamaño sea adecuado y uniforme. Si los cristales se comercializan como un producto acabado, la aceptación por los consumidores exige cristales individuales resistentes de tamaño uniforme, que no formen agregados y que no se aglomeren en sus envases. Además, en muchas ocasiones el tamaño de partícula es clave a la hora de fijar los precios de producto, siendo en ocasiones más rentable la venta de producto granulado de gran tamaño. Por estas razones es preciso controlar la distribución del tamaño de los cristales, CSD (Crystal Size Distribution), y éste es uno de los principales objetivos en el diseño y operación de cristalizadores.

En los primeros experimentos sobre cristalización, se hizo hincapié en el análisis de la distribución de número de partículas en función de su tamaño y se estudiaron las variaciones de ésta con respecto al modelo más simple de cristalización, llamado el modelo MSMPR (Mixed-Suspension Mixed-Product-Removal) ideal. Una forma de controlar la cristalización, es mediante el estudio de la distribución de tamaño de partículas a la salida del cristalizador, ya que la morfología del sólido resultante está relacionada con los estadios de nucleación, crecimiento, agitación y aglomeración que se dan en un cristalizador industrial.

El modelo MSMPR [1] ideal surge de un balance de población a un cristalizador ideal. En primer lugar, dicho modelo requiere que se cumplan una serie de requisitos:

1. La operación transcurre en estado estacionario.
2. En todo momento el cristalizador contiene una suspensión mezclada sin clasificación de producto
3. En todo momento la suspensión es uniforme en todo lugar del cristalizador.
4. Se cumple la ley de ΔL para el crecimiento de cristales, en la que se tiene que todos los cristales crecen en un campo de sobresaturación uniforme, a la misma temperatura, desde el nacimiento, a la misma velocidad e independientemente del tamaño.
5. No se utiliza ningún sistema de retirada de tamaños clasificados.
6. No hay cristales en la alimentación.
7. El licor madre (líquido que acompaña a los sólidos) abandona el cristalizador en equilibrio, de forma que la disolución se encuentra saturada con respecto al producto.
8. No hay rotura de cristales en partículas de tamaño finito.

Debido a las anteriores restricciones, la velocidad de nucleación, expresada como número de núcleos generados en la unidad de tiempo y unidad de volumen de aguas madre, es constante en todos los puntos del cristalizador; la velocidad de crecimiento, expresada en longitud por unidad de tiempo, es constante e independiente del tamaño del cristal y la localización; todos los elementos de volumen de las aguas madres contienen una mezcla de partículas cuyo tamaño varía desde núcleos hasta cristales grandes; y la distribución de tamaño de las partículas es independiente de la localización en el cristalizador e idéntica a la distribución de tamaños en el producto.

Mediante el uso de un balance de población generalizado, el modelo MSMPR se amplía para tener en cuenta: la operación en estado no estacionario, la separación clasificada de producto, las cristales en la alimentación, la fractura de los cristales, la variación del volumen de líquido en el cristalizador y la velocidad de crecimiento dependiente del tiempo.

La magnitud básica en la CSD (Crystal Size Distribution) es la densidad de población. Para comprender el significado de esta variable, supóngase que la distribución es una función del número acumulativo de cristales en el magma, expresado en número por unidad de volumen de aguas madre (N/V), que es una función del tamaño del cristal L .

La densidad de población, n , se define como la pendiente de la curva de distribución acumulativa para el tamaño L , o sea:

$$n = \frac{d(N/V)}{dL} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dN}{dL} \quad (1)$$

De acuerdo con la suposición 1, V es una constante. La Figura 1 muestra la función $n=f(L)$. Tiene un valor máximo n_0 cuando $L=0$ y es cero cuando $L=L_T$. En el modelo MSMPR las funciones de N/V y n son independientes de L tanto por lo que respecta al tiempo como a la localización en el magma. Las dimensiones de n son número/volumen-longitud.

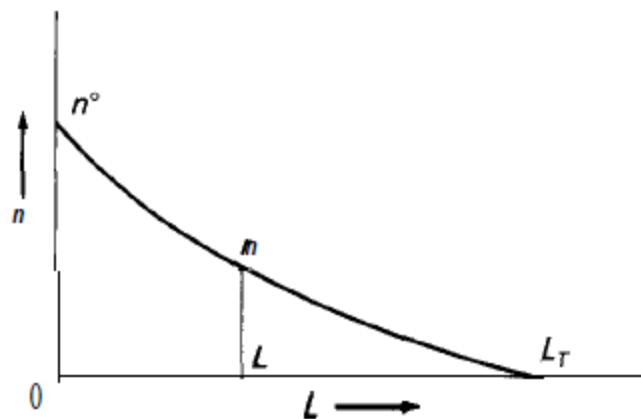


Figura 1. Densidad de población frente a longitud.

Así pues, el balance de población en un sistema de volumen V por un intervalo de tiempo Δt y un rango de tamaños $\Delta L=L_2-L_1$ es, según la Figura 2:

$$n_1 G_1 V \Delta t = n_2 G_2 V \Delta t + Q \bar{n} \Delta L \Delta t \quad (2)$$

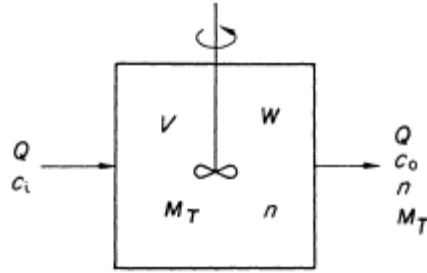


Figura 2. Un Cristalizador MSMPR.

Donde Q es el caudal volumétrico de alimentación y descarga, G es el ratio de crecimiento cristalino (dL/dt), y n es la densidad de población. Si $\Delta L \rightarrow 0$,

$$\frac{d(nG)}{dL} = -\frac{Qn}{V} \quad (3)$$

Definiendo el tiempo de residencia igual al del líquido como $\tau = V/Q$ y asumiendo que el crecimiento es independiente del tamaño por la proposición 4, se tiene que:

$$\frac{dn}{dL} = -\frac{n}{\tau G} \quad (4)$$

Que integrando se obtiene:

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{L}{G\tau}} \quad (5)$$

La ecuación (5) es la relación fundamental entre el tamaño de cristal y la densidad de población que caracteriza la CSD. El valor n_0 es la densidad de población de núcleos (cristales de tamaño 0). La representación del logaritmo de n frente a L debería dar una línea recta que intercepta a $L=0$ en n_0 , y la pendiente debería ser $-1/G\tau$. Así, conociendo el tiempo de residencia se puede calcular el crecimiento cristalino, G .

Sin embargo, McCabe reconoció que las condiciones ideales asumidas en esta demostración son inadmisibles para reproducir el funcionamiento de un cristalizador real. Los gradientes de temperatura y sobresaturación son inevitables; el crecimiento constante es realmente muy raro de ver; las distintas caras de los cristales crecen de manera diferente; el ratio de crecimiento depende de la velocidad de la solución, en cuyo caso los cristales más grandes crecen más rápidamente que los pequeños. Sin embargo, una característica interesante del modelo es que la dependencia del crecimiento con la sobresaturación no se conoce. A pesar de estas limitaciones, el modelo todavía puede ser interesante ya que se trata de una aproximación al desarrollo de una CSD representativa de la realidad. Algunos autores, como Meadhra et al [2], intentaron en su día la modelización del crecimiento en un cristalizador piloto considerando un crecimiento dependiente de la atricción y del tamaño.

Randolph y Larson (1971) [3] cimentaron la base de la cristalización actual con el tratamiento teórico del balance de población generalizado. Hay numerosos cristalizadores industriales donde es muy difícil o prácticamente imposible mantener una distribución de tamaños constante a lo largo del tiempo. Así, la comprensión y la descripción cuantitativa de la distribución de tamaños (CSD) dinámica es un tema de vital importancia. Como norma, muchos cristalizadores que muestran problemas de CSD dinámicas son diseñados con un equipamiento más complejo (equipos de clasificación, redisolución de finos, etc.) que el de un simple cristalizador MSMPR ideal, donde el problema de la variación en la CSD no es para nada trivial.

En principio, se deben distinguir dos tipos de CSD dinámicas, las CSD transitorias y las CSD inestables. Matemáticamente hablando, se debe diferenciar el dinamismo cuando nos referimos a una función no homogénea (como las variaciones debido a perturbaciones en la cantidad o en la composición de la corriente de entrada, temperatura, retirada de producto...), o cuando nos referimos a una inestabilidad inherente a la ecuación característica que describe la CSD (demasiada retroalimentación en los sistemas de mejora, o excesiva sensibilidad debido a las perturbaciones en la nucleación y el crecimiento dentro del cristalizador). El análisis de esas dos fuentes de dinamismo se puede partir del mismo balance de población, pero proceden de diferentes fenómenos, por lo que las medidas correctoras deberán ser diferentes.

Así pues, Randolph y Larson desarrollan un balance de población, tal y como se ha hecho en la ecuación (2), teniendo en cuenta que la temperatura, la presión y el volumen del sistema es constante, por lo que también lo es la concentración de saturación del líquido.

El balance de población para un rango ΔL con un incremento de tiempo Δt es dado por: Acumulación = Entrada-Salida, lo que es lo mismo que:

$$V\Delta n\Delta L = (Q_i n_i \Delta L \Delta t + V n_1 G_1 \Delta t) - (Q_o n \Delta L \Delta t + V n_2 G_2 \Delta t) \quad (6)$$

Reordenando y dividiendo por ΔL y Δt se queda como:

$$\frac{V\Delta n}{\Delta t} = Q_i n_i - Q_o n - [V(n_2 G_2 - n_1 G_1)/\Delta L] \quad (7)$$

Y en el límite donde ΔL y Δt tienden a cero se tiene:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{Q_o}{V}n = \frac{Q_i}{V}n_i \quad (8)$$

Ya finalmente, para un sistema donde no entran productos sólidos en el sistema (es decir, no existe corriente de sembrado), y si el crecimiento es independiente del tamaño, se llega a:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial(n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = 0 \quad (9)$$

Donde τ es el tiempo de permanencia en el cristalizador del licor madre, que puede ser variable si el caudal de entrada es variable. Recordar que el valor de G también es función del tiempo, aunque en la ecuación no esté incluido dentro de ninguna diferencial.

Randolph y Larson también establecen un diagrama de flujo simple que relaciona las principales variables que influyen en la cristalización y que afectan a la distribución de tamaño de partículas.

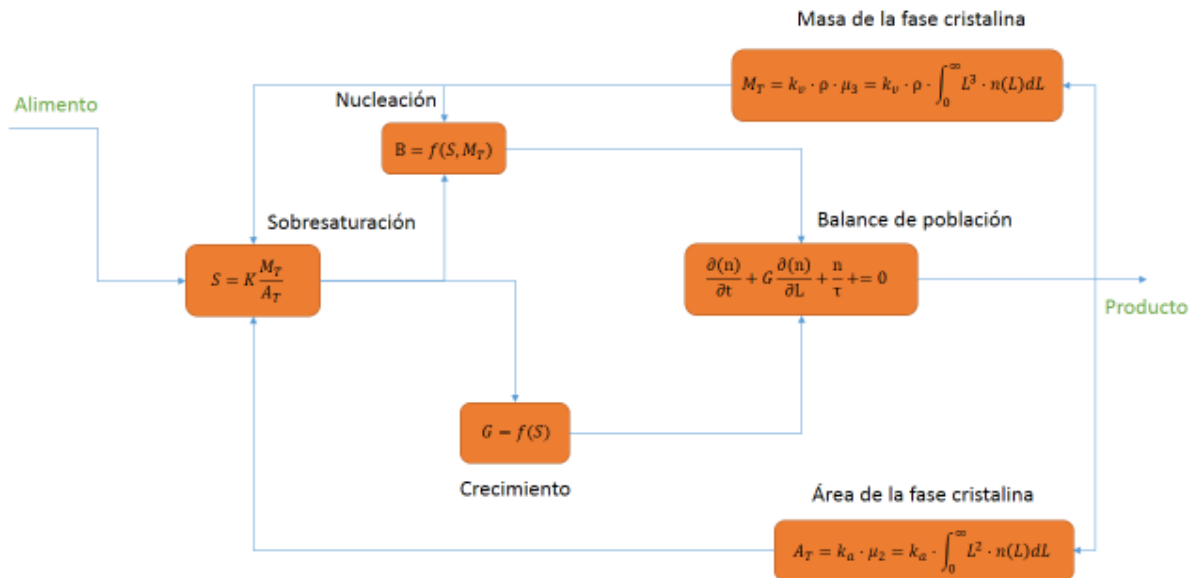


Figura 3. Esquema de realimentación de un cristalizador.

Para el correcto modelizado del diagrama de flujo es necesario hacer uso de los momentos de la distribución de población [3], además de encontrar las correctas relaciones para la nucleación y el crecimiento. A partir de estas relaciones es posible describir, al menos teóricamente, el comportamiento de un cristalizador industrial dinámico sin corriente de entrada de sólidos, sin aglomeración, sin atricción de partículas, sin redisolución de finos y sin clasificación. Más adelante veremos cómo complicar el balance de población para poder introducir en el cristalizador una corriente de sembrado, tal y como lo describe la ecuación (8), y demás variables que mejoren la predicción del modelo.

Como se puede observar en la Figura 3, un cristalizador industrial continuo actúa como un sistema autorregulado; y como todo sistema regulado, si la regulación es excesiva, el sistema tiende a sobreactuar frente a los cambios, llegando a ser inestable, por ejemplo, mostrando oscilaciones independientemente del control de las perturbaciones. Por ello, se debe actuar sobre aquellas variables (nucleación, crecimiento y sobresaturación) como sistema de control del cristalizador.

1.1 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

En primer lugar, se entiende como nucleación el amontonamiento de átomos, moléculas o iones, formando así estructuras que luego son capaces de crecer. Dentro de la cristalización en disolución, existen varios tipos de nucleación [4]:

- Nucleación primaria: la nueva fase que aparece no está condicionada ni influida por la presencia de la fase sólida que se origina.
 - Homogénea: sin influencia de fase sólida ni superficie.
 - Heterogénea: condicionada por el ángulo de contacto entre la nueva fase que se origina, fases sólidas extrañas (incluso el propio recipiente).

- Nucleación secundaria: la nueva fase que aparece está condicionada por la fase sólida que se origina.
 - Liberación de polvo: durante la siembra, siempre se aportan más núcleos que los previstos teóricamente, debido a polvo pegado en el cristal de siembra.
 - Desintegración de agregados: altas sobresaturaciones facilitan la formación de cristal con defectos estructurales, que pueden conducir a su desintegración en otros núcleos capaces de crecer.
 - Macroabrasión: la fuerte agitación puede conducir a la rotura de los cristales formados.
 - Desintegración de dendritas: un crecimiento en forma de dendritas facilita la rotura del cristal.
 - Vegetativa: la presencia de cristal favorece la agrupación de moléculas en la capa límite del mismo.
 - Actuación de cristales: en los alrededores de los cristales en formación, la sobresaturación local es más alta debido al flujo de materia hacia el cristal.
 - De contacto: cualquier choque entre cristales, por mínimo que sea, puede ser capaz de liberar partículas, que si tienen un cierto tamaño, van a poder crecer.

La nucleación está influenciada por la sobresaturación, temperatura, agitación, densidad de la suspensión y las impurezas. En este caso, la presencia de impurezas va a facilitar, generalmente, la nucleación ya que potenciará la nucleación heterogénea.

La nucleación primaria homogénea se puede obtener teóricamente (ver [5]) de forma que quede con la siguiente expresión:

$$B_0 = A \cdot \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad [10]$$

Donde todos los coeficientes tienen un complejo significado físico (ver [6]). De esta expresión se deduce que la nucleación primaria se incrementa a medida que se incrementa la razón de sobresaturación (S) y la temperatura (T). Por otra parte, aunque la nucleación espontánea aparece en cualquier sobresaturación por encima de la unidad, requiere cierto tiempo para producirse.

La nucleación homogénea es difícil de observar en la práctica debido a la presencia de impurezas disueltas y características físicas como los muros del cristalizador, los agitadores y los deflectores. Dicha nucleación homogénea ha sido estudiada en diferentes sistemas inorgánicos (KNO₃, NH₄Br, NH₄Cl) (White and Frost 1959; Melia and Moffit 1964a, 1964b). Para todos ellos, el factor preexponencial estaba alrededor de 10³-10⁵, mucho más bajo que el valor teórico de 10³⁰.

Como ya se ha indicado anteriormente, la presencia de sustancias extrañas en la solución sobresaturada reducen la energía requerida para la nucleación. Generalmente, la nucleación en un sistema heterogéneo ocurre a menores sobresaturaciones que en un sistema homogéneo (la barrera energética es menor en el caso de la nucleación heterogénea). Volmer (1939) encontró que la disminución de la energía libre depende del ángulo de contacto con la fase sólida:

$$\Delta G_{hom} = \phi \Delta G_{het} \quad (11)$$

Donde ϕ es función del ángulo de contacto. Dichas relaciones permiten establecer, a priori, la variación de la nucleación primaria en un cristizador industrial. (Puel et al, 2003 [7]) simplificaron dichas expresiones de forma que la nucleación primaria se puede expresar como:

$$r_{N1} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{(\ln S)^2}\right) \quad (12)$$

Donde A, B son coeficientes que se pueden determinar experimentalmente y S la razón de sobresaturación (c/c_{SAT}).

La nucleación secundaria resulta de la presencia de cristales en la solución sobresaturada. Los cristales presentes actúan como un catalizador en el efecto de la nucleación, y por lo tanto la nucleación ocurre a valores mucho menores de sobresaturación de los que necesita la nucleación primaria. Sin embargo, aunque se han realizado varias investigaciones sobre la nucleación secundaria, es difícil separar los mecanismos y la cinética de esta debido a la complejidad y al pobre conocimiento que se tiene de todas ellas, por lo que para su estimación se deben recurrir a ecuaciones semiempíricas. De hecho, no existe ninguna teoría para predecir la nucleación secundaria. Se han realizado correlaciones basadas en una ley potencial que ha funcionado correctamente con muchos experimentos [5]. La ley potencial (la relación de Becker-Doering) se formula como:

$$B = k_n \Delta c^n \quad (13)$$

Donde, k_n es una constante, Δc es la sobresaturación relativa ($(c-c_{SAT})/c_{SAT}$) y n un exponente, en este caso.

El valor de la nucleación se expresa como número/(m³h). Esta forma es válida solo si el mecanismo de adsorción por capas es el mecanismo predominante en la formación del núcleo.

En un cristizador industrial, la mayor cantidad de núcleos son generados por el contacto con el entorno del cristizador. La nucleación en este caso es función del grado de agitación, de la densidad de la suspensión y de la sobresaturación.

$$B = k'_N W^i M_T^j (\Delta C^n) \quad (14)$$

Donde W es la velocidad de agitación (normalmente en rpm o en velocidad punto del agitador), y M_T es la densidad de la suspensión (masa de cristal por volumen de solución). Es importante recordar que tienen unidades distintas. Si se usa la ecuación (13), la constante k_n variará con las condiciones del cristizador (densidad de la suspensión y la velocidad de agitación). En algunas situaciones se usa una ecuación donde no se incluya el efecto de la agitación:

$$r_{N2} = k''_N M_T^j (\Delta C^n) \quad (15)$$

Por lo tanto, con la ecuación (12) y (13) se pueden describir la velocidad de nucleación de forma bastante aceptable; (Puel et al, 2003 [7]) usan con éxito estas dos expresiones en su descripción de la cristalización industrial.

Como crecimiento se entiende la adición de nuevas unidades estructurales a los núcleos capaces de crecer. La cinética del crecimiento va a depender de tres etapas consecutivas:

- Transporte de materia desde el seno de la disolución hacia el cristal. (por difusión y/o convección)
- La incorporación de estas unidades al cristal. Reacción superficial.
- Transporte de energía desde el cristal hacia el seno de la disolución.

El crecimiento cristalino está influenciado por la sobresaturación, temperatura, agitación, viscosidad, presencia de impurezas y el tamaño de los cristales. Al contrario que con la nucleación, la presencia de impurezas inhibe el crecimiento al dificultar el acomodamiento de las unidades estructurales en el cristal. Por otra parte, los cristales más pequeños crecen más lentamente que los intermedios al tener menor cantidad de puntos donde incorporarse, y éstos lo hacen más rápidamente que los cristales más grandes, debido a que al final la superficie del cristal es más perfecta, disminuyendo el número de puntos activos donde se puedan incorporar nuevas unidades estructurales.

Mullin et al [10], describen el crecimiento cristalino suponiendo que la etapa de liberación de calor es muy rápida si existe buena agitación. Con ello, las etapas de difusión y reacción superficial serán las limitantes, y se pueden escribir como:

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (c - c_i) \quad (16)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (c_i - c_{SAT}) \quad (17)$$

Donde k_d y k_r son constantes, A el área del cristal, c la concentración puntual, c_i la concentración interfacial y c_{SAT} la concentración de saturación.

Evidentemente, las concentraciones interfaciales son difíciles de medir, por lo que se debe recurrir a una expresión general:

$$\frac{dm}{dt} = K_G A (c - c_{SAT})^g = K_G A \Delta c^g \quad (18)$$

Donde K_G es el coeficiente de crecimiento total y g el orden del proceso de crecimiento total. Sin embargo, la expresión (22) no sirve si el crecimiento está expresado como $\frac{dL}{dt}$, por lo que teniendo en cuenta que:

$$\frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} = K_G \Delta c^g \quad (19)$$

$$m = k_v \rho_c L^3 \quad (20)$$

$$dm = 3k_v \rho_c L^2 dL \quad (21)$$

$$A = k_a L^2 \quad (22)$$

Y finalmente, combinando (19), (20), (21), (22):

$$G = \frac{dL}{dt} = k_{int} \Delta c^g \quad (23)$$

Pese a que se ha llegado a una expresión del crecimiento basada en fenómenos probados y de los cuales existe una base teórica firme, se ha asumido que el crecimiento no es función del tamaño del cristal. Aunque es una buena primera aproximación, ello puede conducir a errores en procesos muy complejos. De hecho, el tamaño es un efecto muy importante para cristales de escala microscópica o submicroscópica.

Debido a las limitaciones con las técnicas tradicionales de experimentación, los cristales estudiados están dentro del rango de las 200 μ m hasta los 2mm. En este rango de tamaños, cualquier efecto del tamaño en el crecimiento estaría ligado al efecto de la velocidad de la solución: las partículas más grandes tienen mayores velocidades terminales que las partículas pequeñas, y en aquellos casos donde la difusión juega un papel dominante en el crecimiento, a mayor tamaño de cristal mayor es su crecimiento.

Con cristales de tamaño más pequeño, por debajo de las 10 μ m, este efecto varía. Debido a su tamaño, tienen una velocidad terminal muy pequeña y experimentan un régimen turbulento, que en conjunto es como si estuvieran creciendo en un medio estancado, aunque la agitación sea vigorosa.

Otro efecto, y a menudo bastante importante, es el efecto del cristal cuando su tamaño es de unos cuantos micrómetros, donde entra en juego el efecto de Gibbs-Thomson (Sección 3.7, [8]). Los cristales de un tamaño cercano al del núcleo crecen extremadamente lentos debido a su alta solubilidad, que provoca una sobresaturación efectiva baja. Por lo tanto, para cristales muy pequeños, de un tamaño entre 1 y 2 μ m, el crecimiento es lento.

El último efecto a considerar en lo que se refiere al efecto del tamaño en el crecimiento es la posibilidad de que la cinética de incorporación de unidades estructurales a la superficie sea dependiente del tamaño. El número de dislocaciones en un cristal aumenta conforme aumenta el tamaño debido a estrés mecánico, a la incorporación de impurezas en la estructura, etc. Además, cristales más grandes son más susceptibles de colisionar de forma más energética en suspensiones agitadas y de provocar un mayor daño a su superficie, lo que provoca aún mayores dislocaciones. Todos estos efectos favorecen la cinética de integración de las unidades estructurales y se traduce en un mayor crecimiento cristalino con el incremento del tamaño.

Todos los efectos anteriormente descritos están relacionados únicamente con el tamaño, solo por el efecto del tamaño. Por el contrario, también existe otro tipo de comportamiento conocido como “dispersión en el crecimiento”, que se refiere al hecho de que cristales individuales, con el mismo tamaño y sujetos aparentemente a las mismas condiciones (temperatura, sobresaturación, fuerzas hidrodinámicas, etc.), pueden crecer a distintas velocidades. White and Wright (1971) fueron los primeros en identificar este fenómeno en un cristalizador discontinuo de sacarosa, extendiéndose este fenómeno a todos los cristalizadores. Este fenómeno también se ha identificado en el crecimiento de núcleos secundarios (Garside, Rusli and Larson, 1979; Berglund, Kaufman and Larson, 1983). Ulrich (1989) y Tavare (1991) también investigaron sobre ello.

La dispersión en el crecimiento se produce por las interferencias que tienen lugar en la cinética de integración superficial de las unidades estructurales, lo que provoca que cristales aparentemente iguales crezcan de manera distinta por tener interferencias distintas. Una adsorción aleatoria o la incorporación de impurezas en la superficie provocan el desarrollo de

diferentes formas cristalográficas, además de que hay evidencias que sugieren que las primeras causas de ello podrían ser distintas tensiones en la estructura y la deformación de los cristales individuales junto a la aparición de dislocaciones (Ristic, Sherwood and Shripathi, 1991; Jones et al., 2000).

Las tensiones en la estructura de los cristales se producen, principalmente, por tensiones mecánicas dentro del cristalizador debido al efecto de cizalla producido por el líquido, o por el contacto físico con otros cristales, agitador u otras partes del cristalizador. Aquellos cristales que sean menos dúctiles van a ser más propensos a tener un crecimiento disperso.

Con el objetivo de modelizar el concepto de crecimiento cristalino de una forma más rigurosa, se han propuesto bastantes ecuaciones que relacionan el crecimiento con el tamaño, aunque la que mayor éxito ha tenido es la ecuación ASL (Abegg, Stevens and Larson, 1968) donde:

$$G(L) = G_0(1 + \gamma L)^b \quad b < 1 \quad (24)$$

Y en ella, γ , b y G_0 son constantes determinadas experimentalmente. La ecuación (24) satisface unos requerimientos esenciales: es una función continua en L y en b incluyendo $L=0$ y $b=0$; reconoce que los núcleos ($L=0$) crecen a una velocidad constante, G_0 , y todos los momentos de la CSD generada convergen. Sin embargo, también sugiere que L se puede incrementar hacia el infinito al igual que G . Siendo esto poco realista, tampoco es un problema excesivo en el intervalo de tamaños que trabaja un cristalizador industrial. (Meadhra et al, 1996 [9]) investigaron el crecimiento dependiente del tamaño para el sulfato de amonio en un cristalizador DTB de 970l con éxito.

1.2 COMPORTAMIENTO OSCILATORIO DE LA CRISTALIZACIÓN INDUSTRIAL

Finalmente, el comportamiento de un cristalizador industrial oscilante se puede explicar mediante la Figura 4. Imagínese que, por algún motivo (como puede ser una oscilación de la concentración de entrada demasiado grande), se eleva la sobresaturación del sistema por encima de la sobresaturación crítica. Esto va a producir una nucleación primaria (presumiblemente heterogénea al tratarse de cristalización industrial donde hay impurezas, etc.) y van a empezar a aparecer cierta cantidad de núcleos. Debido a que estos núcleos apenas tienen masa, la sobresaturación no va a disminuir en demasía y ésta nucleación va a continuar. Sin embargo, la aparición de nuevos núcleos va a proporcionar nuevos puntos activos donde se puedan incorporar unidades estructurales, en otras palabras, donde pueda haber crecimiento.

Paulatinamente, va a aumentar el crecimiento al aumentar la cantidad de puntos activos; ahora sí, el crecimiento va a eliminar una masa considerable de sal, provocando una disminución de la sobresaturación. Una vez bajada la sobresaturación, no se van a producir más núcleos “espontáneos” debido a la nucleación primaria y el crecimiento va a seguir aumentando al aumentar la cantidad de puntos activos (la disminución de la sobresaturación provocaría una disminución del crecimiento, por lo que hay que ver qué peso tiene esto en el crecimiento global).

Llegará el momento, donde se empiecen a alcanzar tamaños suficientemente grandes dentro del cristalizador como para provocar la sedimentación y consiguiente extracción de los

mismos por la corriente de producto. La consecuencia de esto va a ser la disminución de masa y área de cristales dentro del cristalizador. Los cristales dentro del cristalizador van a seguir creciendo, aunque el que cada vez haya menos cristal va a provocar una disminución de los puntos activos donde éstos puedan crecer. El continuo retiro de producto y la disminución del crecimiento va a provocar una acumulación de sal y el posterior aumento de la sobresaturación, que va a desembocar, si nada lo remedia, en otra “nucleación espontánea” cuando se alcance una cierta sobresaturación crítica.

Con todo, se puede llegar a la conclusión de que, si se bajara aún más la sobresaturación en el cristalizador para evitar la nucleación primaria, el crecimiento podría disminuir demasiado, siendo la solución contraproducente.

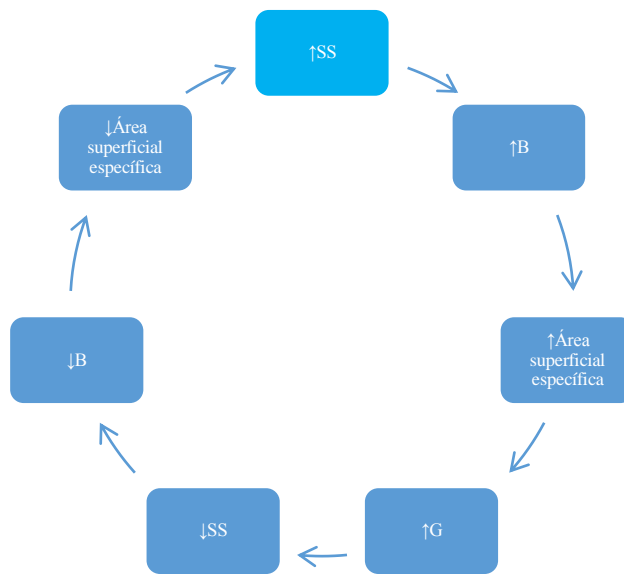


Figura 4. Comportamiento autorregulado cíclico de un cristalizador industrial.

2 LA SIMULACIÓN DE LA CRISTALIZACIÓN

Como ya se ha comentado, para muchas aplicaciones de la cristalización la distribución de tamaños (CSD) es de principal importancia. La fluidez y la velocidad de disolución de las partículas se pueden relacionar directamente con la CSD (Randolph and Larson, 1971 [3]). Además, esta CSD va a influir en todos los procesos posteriores de refinado y separación. Una vez conocidos los fenómenos que afectan a la CSD tal y como se han explicado con anterioridad, la dificultad estriba en la predicción y en intentar evitar las oscilaciones en los cristalizadores continuos industriales. Para solventar estos problemas y para tener un mayor conocimiento de los fenómenos que ocurren en el proceso, el modelado matemático y la simulación dinámica se presentan como unas valiosas herramientas (Rawlings, Miller, & Witkowski, 1993).

Un detallado modelo dinámico del proceso de cristalización requiere de un conocimiento exhaustivo tanto de la escala microscópica como de la escala macroscópica. A escala microscópica, es importante la nucleación primaria y secundaria, el crecimiento cristalino y la atricción de cristales, por ejemplo, cuestiones que han sido investigadas de forma cuantitativa (Meadhra et al, 1996 [9]) (Kramer et al, 2000 [10]). Existen una gran variedad de teorías, así como modelos con diferentes niveles de detalles (Dirksen & Ring, 1991; Hurler, 1994; Myerson, 1992). Ya a escala macroscópica, los modelos de escala microscópica deben integrarse a un modelo general que represente el conjunto de unidades que forman un cristalizador.

Para modelizar sistemas dispersos como la suspensión de un cristalizador se recurre a los balances de población introducidos anteriormente. Sin embargo, uno de los mayores problemas del modelado de la cristalización reside en la dificultad que ha existido a la hora de incluir las teorías y los modelos microscópicos en los macroscópicos.

El punto de partida para el desarrollo de un modelo aceptable es la descomposición de un cristalizador industrial en dos fases, tal y como se observa en la Figura 5:

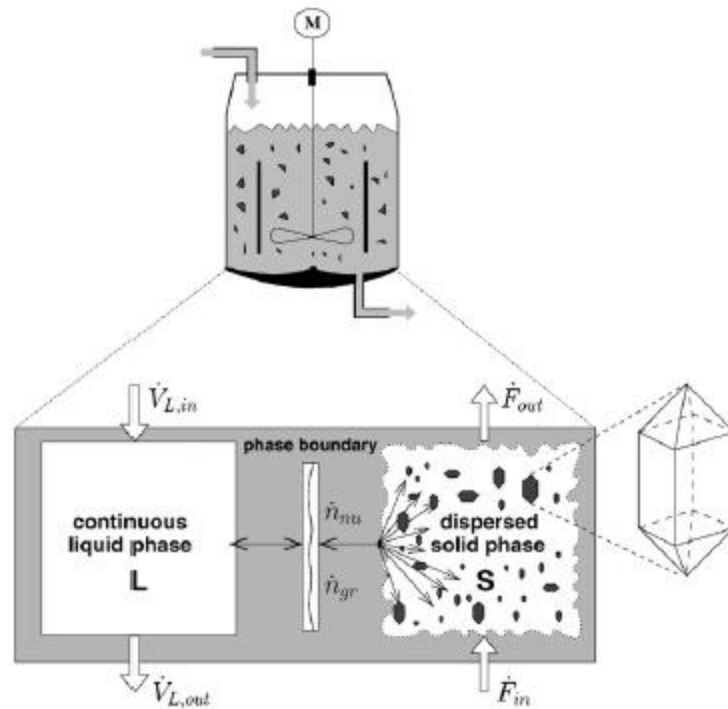


Figura 5. Descomposición de un cristalizador continuo.

Una fase continua de líquido (L) y una fase dispersa sólida (S). La fase líquida continua consta de una mezcla binaria de cristales disueltos (soluto) y de disolvente. De ahora en adelante, los cristales disueltos serán el componente A y el disolvente el componente B. La fase líquida continua puede ser caracterizada por el número total de moles n_L y por el número de moles de cristales disueltos $n_{L,A}$. La fase dispersa consiste en cristales individuales de los cuales se asume que mantienen su forma durante el crecimiento cristalino y la atricción. Así, la forma más fácil de tratarlos es con una única dimensión L . Otros autores, como (Puel et al, 2003 [7]) tienen en cuenta una fase dispersa con dos dimensiones características, con el objetivo de mejorar la simulación en la producción de hidroquinona, mientras que (Gerstlauer et al, 2002 [11]) tratan la simulación de un cristalizador desde un modelo con una sola dimensión característica pero con un trasfondo físico y químico mucho más pesado. De todos modos, de la forma más simple se puede definir la distribución de tamaños (CSD) como $F=F(L, t)$.

Tanto el proceso de crecimiento cristalino como la nucleación primaria pueden interpretarse según este modelo como una transferencia de masa desde la fase líquida a la fase dispersa. El flujo molar representado en la Figura 5 debido tanto a la nucleación primaria como al crecimiento se escribe como \dot{n}_{nu} y \dot{n}_{gr} , respectivamente. Es importante no confundirse por la simplicidad del esquema que se presenta en la Figura 5. En un sistema real, esa conexión entre la fase continua y la fase dispersa no está tan clara. Realmente, todos los cristales contribuyen a una fase general y por lo tanto a un flujo molar total de transferencia. Por este motivo las flechas convergen en una fase enlazante tal y como se ha representado en la Figura 5.

Además, el caudal de alimentación se representa como $\dot{V}_{L,in}$. Esta corriente también se puede considerar una mezcla de cristales disueltos y disolvente, caracterizado por la fracción molar $x_{L,A,in}$. También se asume normalmente que no entran partículas en el cristalizador $\dot{F}_{in}(L) = 0$. El caudal de salida y el número de partículas de salida se representa por $\dot{V}_{L,out}$ y $\dot{F}_{out}(L)$, respectivamente.

Con todo ello, el balance de población se puede resolver teniendo en cuenta las contribuciones de Ramkrishna [12] en su libro de texto, como:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\frac{\partial(GF)}{\partial L} - \dot{F}_{out} + \dot{F}_{nu}^+ + \dot{F}_{at}^\pm \quad (25)$$

Donde \dot{F}_{nu}^+ y \dot{F}_{at}^\pm es el flujo de número de partículas debido a la nucleación primaria y a la atricción. Para más información sobre la resolución y el significado de estas variables se puede consultar tanto el libro de texto de Ramkrishna [12] como el trabajo de (Gerstlauer et al, 2002 [11]).

En los últimos 10 años, la capacidad para el diseño de los balances de población a partir de datos experimentales ha ido in crescendo. Por una parte por los sofisticados sensores continuos que se han instalado en cristalizadores, como tecnología láser o de análisis de imagen. Medir la distribución de tamaños en continuo o monitorizar las oscilaciones es ahora una realidad, aunque a veces el significado físico de lo observado no esté del todo claro. Desde hace unos años, se ha experimentado con balances poblacionales multidimensionales (más de una dimensión característica para las partículas) en diferentes procesos. En el campo de la granulación, (Iveson, 2002 [13]) evidenció que los modelos de una única dimensión eran inadecuados para la granulación, presentando balances de 4 dimensiones que son resueltos numéricamente. (Ramkrishna y Mahoney, 2002 [14]) incidieron en el hecho de que resolver balances poblacionales multidimensionales complica en exceso su resolución y dificulta su aplicación industrial. Por ejemplo, (Ma et al, 2002 [15]) usó una CSD multidimensional para optimizar las estrategias de control; (Eak et al., 1995 [16]) obtuvieron un modelo detallado de un cristizador DTB piloto, donde se tuvo en cuenta el crecimiento dependiente del tamaño, una corriente de clasificación y otra de disolución de finos, que finalmente se intentaba optimizar. De este modelo derivaron otros, como el de Hasebe et al, 2000 [17] donde se trató en base al anterior el hecho de optimizar un cristizador a escala industrial para maximizar la producción de cristales de cierto tamaño.

Y es que en lo que respecta a las oscilaciones en cristalizadores continuos, la dificultad de su control y su estabilización no es un tema baladí. Por una parte están las dificultades en el modelado de la nucleación y el crecimiento, cuyo efecto ejerce un control directo en el comportamiento del cristizador. Por otra parte, los modelos logrados a escala de laboratorio a menudo son inapropiados para cristalizadores de escala industrial; ello se debe a la diferencia de caudales entre la escala piloto y la escala industrial, que afecta de forma directa a la nucleación y al crecimiento. Además, las oscilaciones en el diámetro medio del producto es un tema complejo: la CSD oscila en mayor medida debido a las corrientes de clasificación y de redisolución de finos y el descontrol que ello provoca en las propiedades del flujo y sobretodo en la sobresaturación influyendo esta de forma decisiva en el crecimiento y la nucleación [17]. Por estos motivos, las propiedades de la cristalización cambian continuamente, y la estabilización y control de la CSD es prácticamente imposible. Sin embargo, en la práctica es importante buscar el óptimo bajo condiciones oscilatorias.

Un ejemplo de los datos de operación de un cristalización se muestran en la Figura 6.

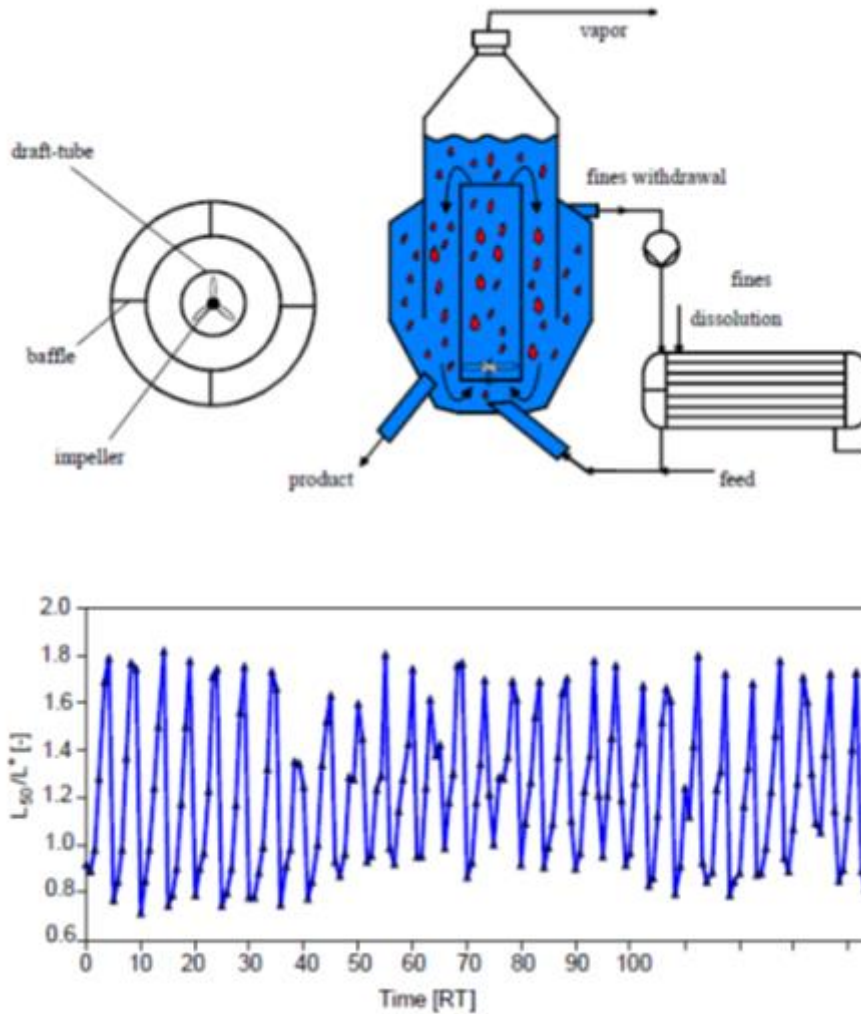


Figura 6. Datos de un proceso de cristalización a escala industrial. Tamaño medio normalizado de producto seco (RT =tiempo de residencia, L^* =constante de normalización).

Uno de los principales pasos en el desarrollo del modelo matemático está en la identificación de los micro-procesos internos que tienen lugar en el cristalizador y que nos permitan una mejor aproximación a los datos obtenidos en la Figura 6 [18]:

- **La circulación forzada de la suspensión de cristales** por el cristalizador provoca colisiones entre cristales y contra las paredes del cristalizador, lo que permite la generación de nuevos fragmentos de cristales [19].
- **Crecimiento del cristal no ideal** dependiente de la sobresaturación, del tamaño del cristal y de la deformación del mismo [20].
- **El sembrado de partículas** modifica el balance de población.
- **La evaporación de disolvente.**
- **Clasificación con zona de sedimentación** debido a las diferentes velocidades de sedimentación de los cristales.
- **Crecimiento negativo** debido a la disolución de cristales en la redisolución de finos.
- **La representatividad de los resultados** que pueden ser resultado de una clasificación.

3 RESOLUCIÓN DE LOS BALANCES DE POBLACIÓN

Los métodos para resolver los PBE (Population Balance Equation) se pueden clasificar en tres grupos: El método de los momentos, la discretización del dominio en intervalos y el de los residuos ponderados.

El método de los momentos es uno de los primeros en usarse, y transforma la PBE en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias multiplicando el balance de población por L^j (el tamaño del cristal de la PBE) e integrando. El resultado de esta transformación está en el libro de Randolph & Larson, 1971 [3]. La solución de este sistema de ecuaciones considerando un crecimiento independiente del tamaño y un valor medio para el nacimiento y la disolución de cristales:

$$\int_0^{\infty} L^j \left[\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + D - B \right] = 0 \quad (26)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B_0 + \bar{B} - \bar{D}$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \mu_0 G + \bar{B} - \bar{D}$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2\mu_1 G + \bar{B} - \bar{D} \quad (27)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3\mu_2 G + \bar{B} - \bar{D}$$

La gran desventaja de este método es la complicación matemática de las ecuaciones cuando el crecimiento depende del tamaño. En este caso, una alternativa al método de los momentos es usar los momentos y un polinomio ortogonal para simular la función densidad de población. Cuando se incluye la agregación o la rotura de cristales, la reducción de la PBE a las ecuaciones de los momentos es imposible. Además de esto, la resolución de estos momentos es numéricamente inestable [21]. Todo ello conlleva una gran desventaja en la aplicación de los modelos. Otras veces, para la optimización de un sistema de control, el uso del método de los momentos es indeseable.

La técnica de discretización, la cual se refiere a la discretización de tamaño, se basa en la transformación, gracias al teorema del valor medio, de la PBE continua en una serie de ecuaciones con una densidad de población media en cada ecuación. El método transforma la PBE en una DPB (Balance de población discretizado) y el resultado son una serie de ecuaciones diferenciales ordinarias, tantas como nodos que hayamos discretizado.

El esfuerzo computacional que se requiere en la solución puede ser reducido si el mallado se asume geométrico. Además, un método de discretización grueso (un mallado más ancho) es ya suficiente para procesos de control, en los que se necesita mayor velocidad. Además, en estas soluciones no suelen aparecer discontinuidades [22].

El método de los pesos ponderados comprende métodos que recobran la distribución por aproximación de la solución con una serie de funciones auxiliares, cuyos coeficientes son determinados de forma que la suma de ellos satisfaga el balance de población. Estos métodos se dividen en el método residuos ponderados con funciones globales y el método de los elementos finitos. El método residuos ponderados con funciones globales fue de los primeros en usarse para resolver numéricamente el balance de población. Sin embargo, pese a su pronta realización, el método no puede reproducir correctamente las características de una distribución arbitraria, sobre todo si esta exhibe discontinuidades y cambios bruscos. Si se conoce a priori la forma de la distribución resultante, estas funciones se acomodan bastante bien. En caso de ser así, el método converge y se vuelve atractivo desde el punto de vista computacional. Por otra parte, los elementos finitos se aproximan a la solución con menor capacidad de cálculo, siendo así más flexibles y capaces de resolver modelos más complejos e irregulares.

Una alternativa para la descripción de procesos dinámicos que involucran balances de población puede ser la aproximación de Monte Carlo [23]. La esencia del método es la substitución de un complejo modelo matemático considerado (como el proceso de cristalización) por otro modelo equivalente de estilo probabilístico [24]. Así, la descripción del modelo se lleva a cabo mediante el análisis de los cambios estocásticos en una muestra poblacional. La principal ventaja del método de Monte Carlo es su carácter específico. En este método, la influencia de uno o más procesos parciales afecta directamente y separadamente a todos los cristales individuales que están siendo simulados. Así, es posible observar los resultados en base de los cambios que ocurren en los parámetros de las distribuciones específicas de partículas. Se puede calcular para cada intervalo de tiempo las distribuciones en número, tamaño, área, volumen y masa de todas las partículas con una muestra. Así, es posible evitar la necesidad de resolver el complejo balance de población con arduos métodos numéricos. La única desventaja del método Monte Carlo es la necesidad de obtener unas primeras muestras de todas las partículas en cada intervalo de tiempo. Sin embargo, con el incremento de las capacidades computacionales de hoy en día, el problema se hace cada vez más pequeño. La mala noticia es que este método está basado, entre otras cosas, en una forma simple, con ecuaciones cinéticas semiempíricas describiendo la nucleación y el crecimiento cristalino, por lo que para adaptar esto a un modelo de mecanismos muy complejos que actúan durante la cristalización es necesario la introducción de solo pequeñas alteraciones (sin modificar la estructura general del algoritmo). Zhao et al, 2007 [25] evaluaron distintos métodos Monte Carlo introducidos con éxito en un sistema multiefecto como es la cristalización.

4 MODELIZADO DE LA CRISTALIZACIÓN INDUSTRIAL

4.1 INTRODUCCIÓN

De entre todos los métodos posibles para resolver los balances de población (método de clases, método de los momentos, diferencias finitas, métodos de los pesos ponderados, método de Monte Carlo...) se decidió por las diferencias finitas por su facilidad y porque es más conocida su aplicación. Sobre todo es recomendable el método de los pesos ponderados (elementos finitos) aunque el tiempo para saber programar esto correctamente ha impedido su implementación. Se procuró buscar programas que resolvieran elementos finitos de forma automatizada (Comsol Multiphysics 4.4) pero las interrelaciones para la resolución de los balances de población son demasiado complejas para que existan programas comerciales que lo resuelvan fácilmente y de forma guiada.

Merece especial mención un programa de simulación dinámica, PARSIVAL, que no se ha podido acceder a él pero cuyas referencias son esperanzadoras para la resolución de balances de población. PARSIVAL está basado en el método Galerkin h-p, que se basa en la generalización de los elementos finitos con un mallado y una construcción de polinomios autoadaptativos, de forma que dependiendo de cada intervalo de resolución varía el mallado y el orden de los polinomios. El método Galerkin h-p está relacionado con la discretización tipo Rothe [26]. El algoritmo se puede aplicar a distintos tipos de balances de población, con o sin balances de la fase continua. Los detalles matemáticos del algoritmo junto con algunas aplicaciones y sus ejemplos se pueden encontrar en [27].

4.2 MOMENTOS DE LA DISTRIBUCIÓN

Antes de continuar con la deducción del modelo, es necesario establecer el significado de algunas expresiones que aparecerán a continuación, junto con la teoría de los momentos. Para una distribución de probabilidad, y en nuestro caso para una distribución de tamaño de partículas, se define el i-momento de la distribución de densidad de población como:

$$\mu_i = \int_0^{\infty} L^i \cdot n(L) dL \quad (28)$$

Existen algunos momentos que tienen un significado físico muy importante, siendo los siguientes los más importantes:

- Momento de orden 0: Físicamente representa el número total de partículas en un instante dado:

$$N_T = \mu_0 = \int_0^{\infty} n(L) dL \left(\frac{\text{núm. Part}}{m^3} \right) \quad (29)$$

- Momento de orden 1: Realmente no es de demasiada utilidad, pero se considera la longitud acumulada, la longitud de las partículas si se sumaran las longitudes características de cada una:

$$L_T = \mu_1 = \int_0^{\infty} L \cdot n(L) dL \left(\frac{m \cdot \text{núm. Part}}{m^3} \right) \quad (30)$$

- Momento de orden 2: Está relacionado con el área superficial de las partículas de la distribución por volumen de fluido en un sistema disperso. En otras palabras, superficie de partículas.

$$A_T = k_a \cdot \mu_2 = k_a \cdot \int_0^{\infty} L^2 \cdot n(L) dL \left(\frac{m^2 \text{partícula}}{m^3} \right) \quad (31)$$

k_a : factor de forma superficial

- Momento de orden 3: Está relacionado con el volumen de las partículas de la distribución por volumen de fluido en un sistema disperso. En otras palabras, volumen de partículas, que multiplicado por la densidad se obtienen los kg de partícula.

$$M_T = k_v \cdot \rho \cdot \mu_3 = k_v \cdot \rho \cdot \int_0^{\infty} L^3 \cdot n(L) dL \left(\frac{kg \text{ partícula}}{m^3} \right) \quad (32)$$

k_v : factor de forma volumétrico

4.3 DEDUCCIÓN DEL MODELO

Randolph and Larson [3] definen el balance de población dinámico macroscópico como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial L} + n \frac{d \log V}{dt} = B - D - \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} \quad (33)$$

Esta ecuación se simplifica con una serie de suposiciones [3] hasta obtener el resultado demostrado para la ecuación (8).

El balance de población va unido a unas ecuaciones auxiliares del balance de masa y la cinética del sistema:

$$V \frac{ds}{dt} = Q_i C_i - Q_0 C - \rho k_a V \int_0^{\infty} \left(\frac{G}{2} \right) n L^2 dL \quad (34)$$

$$B = B(s, n) \quad (35)$$

$$G = G(s) \quad (36)$$

A partir de estas ecuaciones se debe empezar a trabajar para encontrar relaciones coherentes con la cristalización industrial y que sean fácilmente aplicables en un programa informático de simulación como podría ser Scilab.

El principal problema que se presenta es que para resolver el balance de materia se debe utilizar una ecuación diferencial que incluye una integración. Sin embargo, en el libro de Myerson, *Handbook of Industrial Crystallization* [5] se demuestra que se puede reducir el balance de materia a una forma más simplificada de la siguiente forma:

$$Q_i C_i - Q_0 C_0 = Q_0 M_T = \frac{1}{2} G A_T \rho V \quad (37)$$

De aquí, despejando G, aplicando la expresión (10) considerando $g=1$, $\tau=V/Q_0$ y considerando aquellos términos constantes como K, tenemos:

$$G = \frac{2}{\tau * \rho} \frac{M_T}{A_T} \quad (38)$$

La expresión (37) implica que la concentración de sal que entra menos la concentración de sal que sale sea igual a la concentración de sal que cristaliza. En esta hipótesis no se tiene en cuenta la redisolución de aquellas partículas más pequeñas ni ningún término acumulación, debido a que el cristalizador supuesto trabaja en continuo. Además, en la última parte de la ecuación (37), se atribuye la concentración de sal que cristaliza a aquellas partículas que crecen, sin tener en cuenta la masa de partículas que nuclean debido a su pequeño tamaño. Por otra parte, se debe buscar una relación de $G=f(s)$ coherente con la realidad, e intentar relacionar s con (38), obteniendo así la solución del balance de materia.

En la introducción se han demostrado las ecuaciones que modelizan tanto el crecimiento como la nucleación primaria y secundaria. Así combinando (38) con (23):

$$G = \frac{2}{\tau * \rho} \frac{M_T}{A_T} = k_{int} \Delta c^g \quad (39)$$

Asumiendo que $g=1$ para la mayoría de modelos industriales, combinando (31) y (32) y $k_a=k_v=1$:

$$\Delta c = S - 1 = \frac{2}{\tau * k_{int}} \frac{\mu_3}{\mu_2} \quad (40)$$

Todo ello teniendo en cuenta:

Δc : sobresaturación relativa $(c - c_{SAT})/c_{SAT}$.

S: razón de sobresaturación, (c/c_{SAT}) .

ρ : densidad de las partículas (kg/m^3) .

Finalmente, solo queda resolver correctamente el balance de población planteado por Randolph and Larson [3]. Se asume que $\tau_s = V/Q_{seed}$, siendo Q_{seed} el caudal volumétrico de siembra, además de considerar el crecimiento (G) un crecimiento efectivo e independiente del tamaño. Por lo que la ecuación (8), que deriva de la ecuación fundamental (33), queda definida como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial(n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = \frac{n_{seed}}{\tau_s} \quad (41)$$

Sin embargo, la resolución de la ecuación (41) conduce a un estado estacionario en la mayoría de las veces. En ella no se tiene en cuenta la redisolución de finos, la nucleación, la rotura ni la aglomeración de partículas. Por estos motivos, esta ecuación es poco realista con la realidad industrial. Pese a ello, la introducción de estas características en la ecuación (41) conlleva una dificultad a veces insalvable para la resolución del modelo. Así pues, se decide en este caso introducir la nucleación y la redisolución de finos.

La introducción de la nucleación se realiza mediante el uso de un delta de Dirac. La delta de Dirac se introduce como una función impulso, cuyo valor es 1 cuando la condición propia vale 0, y 0 en todos los demás casos. Por otra parte, se considera la nucleación como una “entrada” de partículas en el sistema, con un tamaño suficientemente pequeño (tamaño del núcleo) para afectar poco al balance de materia, aunque sí afectara al balance de población e indirectamente al balance de materia. Así pues, la ecuación (41) queda como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial(n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = \frac{n_{seed}}{\tau_s} + \delta(L - L_{crítico})B \quad (41)$$

Por otra parte, la introducción de la redisolución de finos se debe producir asumiendo una retirada ideal. De esta forma, se tiene un caudal de reciclo $Q_F=(R-1) Q_0$ para $L < L_F$, siendo L_F el diámetro de corte. Esto nos permite introducir un elemento de retirada de partículas, adicional al cociente, $\frac{n}{\tau}$, y relacionando τ con $\tau_{retirada}$ mediante R . Así, la expresión definitiva del balance de población a resolver queda como:

$$\frac{\partial(n)}{\partial t} + G \frac{\partial(n)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L)n = \frac{n_{seed}}{\tau_s} + \delta(L - L_{crítico})B \quad (42)$$

Donde

$$h(L) = \begin{cases} 1 & L < L_F \\ 0 & L > L_F \end{cases} \quad (43)$$

La ecuación (42) es utilizada por Kind et al. [28], para la resolución del modelo que en dicho artículo se plantea, aunque en su balance de población no se plantea la existencia de una corriente de siembra. La intensidad de la redisolución de finos viene dada por:

$$R = \frac{\dot{m}_F + \dot{m}}{\dot{m}} \quad (44)$$

Donde \dot{m}_F es el caudal másico de redisolución de finos y \dot{m} el caudal másico total en el cristizador. Véase que tanto para $L_F=0$ como para $R=1$, la redisolución no existe.

4.4 RESUMEN DE LA ESTRATEGIA DE MODELIZADO

Con todas las ecuaciones demostradas, es necesario tener el procedimiento de trabajo claro para poder programar correctamente la resolución del modelo. El siguiente esquema trata de resumir la interacción entre las distintas partes del modelo y como afectan al proceso global:

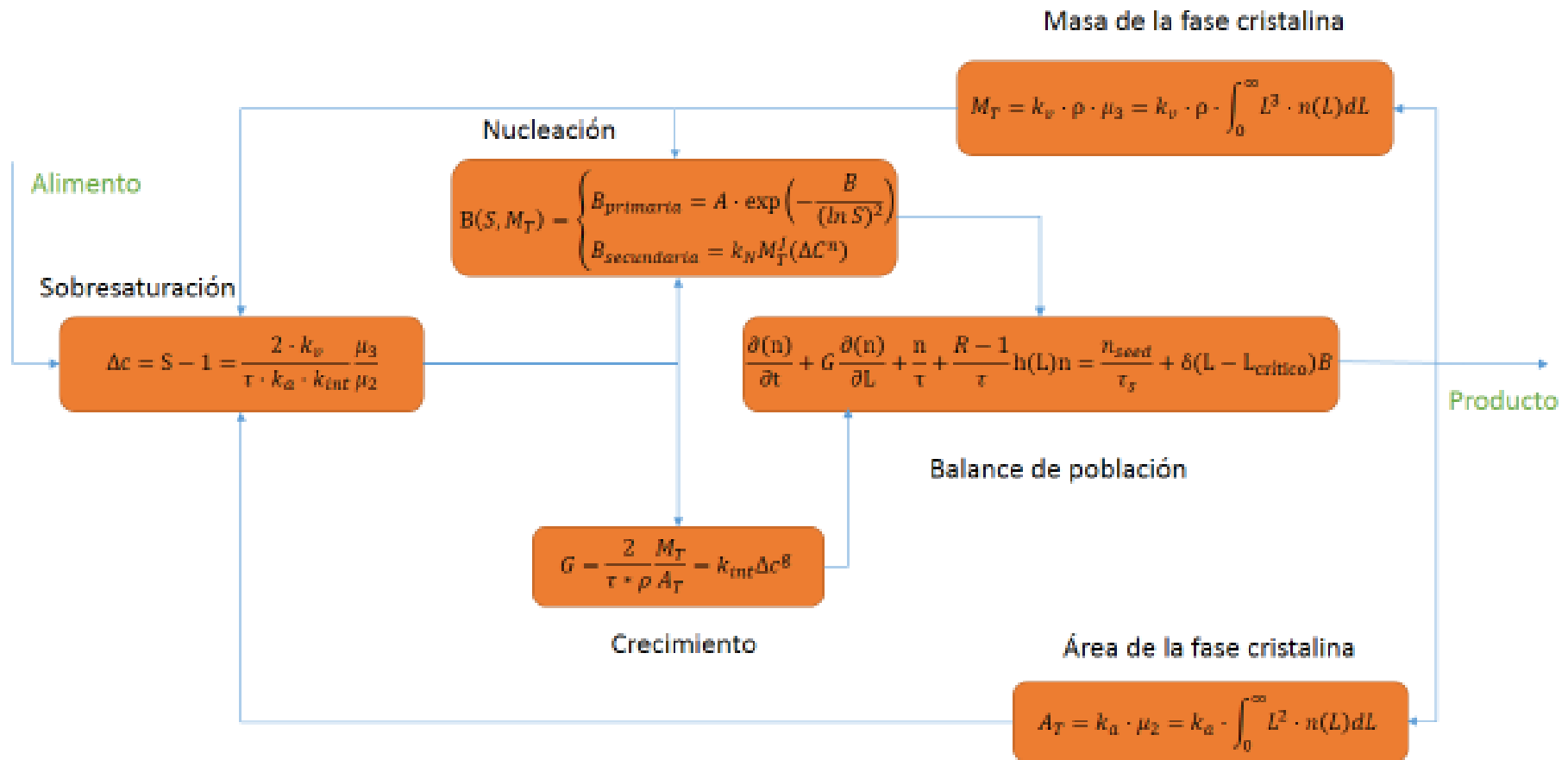


Figura 7. Diagrama de flujo que muestra las interrelaciones entre las variables que influyen en la resolución del balance de población.

De la Figura 7 se deduce que, para la resolución del modelo es necesario partir de unas condiciones iniciales de producto. A partir de estas condiciones iniciales $n_0(L)$ se extrae A_T y M_T . Con estos dos valores se extrae la *Sobresaturación*, de forma que se puede extraer la *Nucleación* y el *Crecimiento*; estos dos valores son necesarios para ingresarlos en el balance de población, repitiendo el proceso una y otra vez hasta que deseemos. Como la resolución se produce por diferencias finitas, es necesario recordar que a cada intervalo que aproximemos la solución el error producido será mayor. Además, provocar la convergencia de todas estas iteraciones cuando su resolución depende de tantas variables no es tema baladí. Por este motivo, es necesario comprender la limitación de las diferencias finitas a la hora de prever cambios a tiempos largos y de simular exactamente la realidad, y más obviando la rotura, la aglomeración y las fluctuaciones de una planta real. Así pues, este modelo servirá como herramienta para estudiar tendencias, y su complejidad debe aumentar para ser capaz de reproducir exactamente la operación de un cristalizador industrial [28].

4.5 DIFERENCIAS FINITAS

En primer lugar, se debe discretizar la ecuación (42), por lo que se aplica una discretización en diferencias centrales. La introducción del Delta de Dirac con la nucleación deberá ser más tarde, una vez se tenga la matriz de coeficientes. Con la ecuación (42), se aplica la discretización de la siguiente manera:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n'_i - n_i}{\Delta t} \quad (45)$$

$$\frac{dn}{dL} = \frac{n'_{i+1} - n_{i-1}'}{2\Delta L} \quad (46)$$

Donde las (') nos están indicando un valor de densidad de población para $t+\Delta t$.

Aplicando (45) y (46) a la ecuación (42):

$$\frac{n'_i - n_i}{\Delta t} + G \cdot \frac{n'_{i+1} - n_{i-1}'}{2\Delta L} + \frac{n'_i}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L)n'_i = \frac{n_{seed,i}}{\tau_s} \quad i = 0 \dots m \quad (47)$$

Recombinando términos se tiene que:

$$\left(\frac{G}{2\Delta L}\right)n'_{i+1} + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau}h(L)\right)n'_i - \left(\frac{G}{2\Delta L}\right)n'_{i-1} = \frac{n_{seed,i}}{\tau_s} + \frac{n_i}{\Delta t} \quad i = 0 \dots m \quad (48)$$

De la ecuación (48), se puede montar ya una matriz para resolver la ecuación diferencial. En primer lugar, se deberán establecer las condiciones de contorno para que las soluciones converjan y tengan un sentido físico. La primera condición de contorno es que para tamaños menores que el núcleo crítico no van a existir partículas; si se define el núcleo crítico como aquel que corresponde a n_0 , para la primera expresión $i=0$, se va a tener en cuenta que $n_{-1}=0$, por lo que la ecuación queda:

$$\left(\frac{G}{2\Delta L}\right)n'_1 + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau}h(L)\right)n'_0 = \frac{n_{seed,0}}{\tau_s} + \frac{n_0}{\Delta t} \quad (49)$$

La segunda condición de contorno es que para tamaños muy grandes, la derivada de la función será aproximadamente 0. Por eso, ara el último nodo espacial, $i=m-1$, $n_{m-1}=n_m$ (Condición sujeta a que la derivada en el final de la distribución valga aproximadamente 0), de forma que la última expresión resulta:

$$\left(\frac{G}{2\Delta L}\right)n'_{m-1} + \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau}h(L)\right)n'_{m-1} - \left(\frac{G}{2\Delta L}\right)n'_{m-2} = \frac{n_{seed,m-1}}{\tau_s} + \frac{n_{m-1}}{\Delta t} \quad (50)$$

$$\left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau}h(L) + \left(\frac{G}{2\Delta L}\right)\right)n'_{m-1} - \left(\frac{G}{2\Delta L}\right)n'_{m-2} = \frac{n_{seed,m-1}}{\tau_s} + \frac{n_{m-1}}{\Delta t} \quad (51)$$

Una vez obtenida la matriz, se deberá ir resolviendo de forma sucesiva, bien aplicadas las condiciones de contorno. El caso de la delta de Dirac, se deberá introducir en la matriz solo cuando la condición para la que se produzca se cumpla. En este caso será para el valor del núcleo crítico, que será el valor más pequeño de la distribución de tamaños. Así pues, la ecuación matricial queda siguiente manera:

$$\begin{pmatrix}
\left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L)\right) & \left(\frac{G_{AV}}{2\Delta L}\right) & 0 & \dots & 0 & 0 \\
-\left(\frac{G_{AV}}{2\Delta L}\right) & \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L)\right) & \left(\frac{G_{AV}}{\Delta L}\right) & \dots & 0 & 0 \\
0 & -\left(\frac{G_{AV}}{2\Delta L}\right) & \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L)\right) & \dots & 0 & 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\
0 & 0 & -\left(\frac{G_{AV}}{2\Delta L}\right) & \dots & \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L)\right) & \left(\frac{G_{AV}}{\Delta L}\right) \\
0 & 0 & 0 & \dots & -\left(\frac{G_{AV}}{2\Delta L}\right) & \left(\frac{1}{\Delta t} + \frac{1}{\tau} + \frac{R-1}{\tau} h(L) + \left(\frac{G_{AV}}{2\Delta L}\right)\right)
\end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} n_0' \\ n_1' \\ n_2' \\ \vdots \\ n_{m-2}' \\ n_{m-1}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{1}{\Delta t}\right) n_0 + B + \frac{n_{seed,0}}{\tau_s} \\ \left(\frac{1}{\Delta t}\right) n_1 + \frac{n_{seed,1}}{\tau_s} \\ \left(\frac{1}{\Delta t}\right) n_2 + \frac{n_{seed,2}}{\tau_s} \\ \vdots \\ \left(\frac{1}{\Delta t}\right) n_{m-2} + \frac{n_{seed,m-2}}{\tau_s} \\ \left(\frac{1}{\Delta t}\right) n_{m-1} + \frac{n_{seed,m-1}}{\tau_s} \end{pmatrix} \quad (52)$$

Así pues, partiremos de una distribución de tamaño de partículas en número estándar. A ella le aplicaremos las ecuaciones (31) y (32) para obtener A_T y M_T , respectivamente. Luego, utilizando (40), (38), (12) y (15) obtendremos la solución a los valores de S , G y $B(r_{N1}+r_{N2})$, respectivamente. Con ello, ya seremos capaces de resolver la matriz de coeficientes suponiendo un valor constante de R (el reflujó de material) y suponiendo un valor de L_F para resolver la función $h(L)$, además de utilizar una distribución de siembra conocida. Una vez obtenida la solución, se repetirá el proceso hasta que se desee, extrayendo las siguientes G y B a partir de la distribución poblacional inmediatamente anterior.

4.6 RESOLUCIÓN DEL SISTEMA MATRICIAL

La resolución del problema inicial se incluye en el Anexo I, que consta de las líneas de programación del programa en Scilab que nos resuelve el sistema. La programación consta de tres partes: la primera parte se basa en la declaración de funciones, ecuaciones y variables que nos definen los distintos valores necesarios para resolver el sistema matricial cada vez (se declara la función G , B , α y β , junto a los valores que se definen constantes del proceso de cristalización). En una segunda parte, se introducen las condiciones iniciales a partir de las cuales se empieza la resolución del sistema matricial y se introduce la forma de resolver las integrales A_T y M_T , además de escribir el sistema matricial y la forma de resolución por un bucle for. Finalmente, como tercera parte consta la extracción de los nuevos parámetros de diseño de la distribución de tamaños en número para la siguiente interacción, junto con la extracción del L_{50} como respuesta final del sistema.

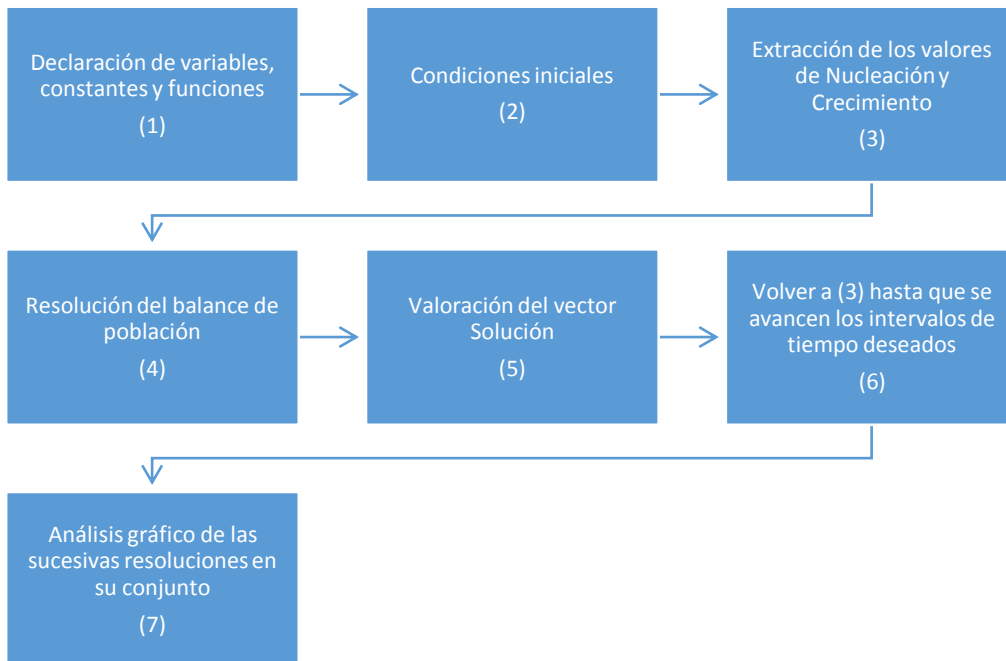


Figura 8. Algoritmo de resolución del modelo.

4.7 SISTEMA RRS

Para insertar las condiciones iniciales, hay que introducir una distribución en número de partículas. Para ello, es necesario modelizar una distribución de tamaños, y el modelo a seguir ha sido el RRS.

La curva de Rosin-Rammler-Sperling ha sido generalmente reconocida tanto en minería como en procesamiento de minerales que entrega una buena descripción de la distribución de tamaño de las rocas tronadas y trituradas. La curva se define como:

$$R_R = e^{-\left(\frac{x}{L'}\right)^{n_r}} \quad (53)$$

Donde R es la proporción de material retenido en un tamiz de abertura x, y L', es el tamaño característico y n_r es el índice de uniformidad descrito en la pendiente general de la curva. Así, esta ecuación está en tanto por 1, y en forma acumulada. Para poder expresar esta ecuación en forma de distribución continua de probabilidad, sin la forma acumulada y en tamaño, se usa la expresión de densidad de población derivada de [4], y se multiplica por el número de partículas totales para así tener una distribución de tamaños. Así, la distribución queda como:

$$n = N_T \cdot \frac{d(1 - R_R)}{dx} = N_T \cdot \frac{n_t}{L'} \left(\frac{x}{L'}\right)^{n_r-1} e^{-\left(\frac{x}{L'}\right)^{n_r}} \quad (54)$$

Por otra parte, la distribución de partículas que resulta de la resolución del sistema viene dado en forma de vector. Para poder extraer de ahí el tamaño medio, en primer lugar se crea una función interpolación con Scilab; luego se crea con ayuda de esa función una lista acumulada en tanto por 1, que se vuelve a poner en una función interpolación y así leer el tamaño para la probabilidad de 0,5. La razón por la cual no se realiza el ajuste lineal que correspondería (ya que la ecuación (53) es linealizable) se debe a que a veces debemos descartar puntos, y es más complicado aunque no imposible programar eso en Scilab.

4.8 OPTIMIZACIÓN

La cantidad de variables que influyen en la producción de un cristalizador industrial puede ser muy grande. En el modelo que se ha planteado resolver anteriormente, ya simplificado en relación a otros modelos más complejos y a la realidad, se deben ajustar como mínimo 6 variables. Fijándonos en la Figura 7, debemos obtener los valores de A , B , k_N , k_{int} , R y L_f (correspondiente a $h(L)$). Variables como k_A , k_v y los subíndices j , g y n podrían darse como 1, 1 y 2, respectivamente, para no complicar en exceso la optimización, además de ser valores aceptados en la mayoría de los sistemas estudiados [7].

La mejor forma de optimizar el modelo sería, mediante experimentos en planta piloto, procurar la obtención de las constantes. Meadhra et al [2] explican el modelado del crecimiento a partir de ensayos experimentales, y Hasebe et al [17] muestran la optimización de todas las variables mediante la maximización de una función de producción de cristales. Por otra parte, la aplicación de algún programa informático que optimice la curva a unos valores experimentales queda desestimada por la complejidad de la resolución, que hace eterna la optimización.

Así pues, se decide optimizar el modelo ajustando los valores experimentales del tamaño medio de cada distribución de partículas, correspondientes a cada intervalo de tiempo, a los valores de tamaño medio obtenidos para cada intervalo de tiempo según el modelo. La metodología es la siguiente:

1. Suposición de unas constantes iniciales (coherentes con las presentes en la bibliografía).
2. Establecer un intervalo de valores posibles para una constante.
3. Resolución del sistema para las constantes supuestas y para el intervalo de constantes que se plantea.
4. Obtención de la diferencia de cuadrados de los valores experimentales y los simulados para cada intervalo de valores posibles.
5. Búsqueda del valor del intervalo supuesto que conduce a la mínima diferencia de cuadrados.
6. Con el valor de la constante correspondiente a la minimización del punto 5, establecer un intervalo de valores posibles para otra constante no optimizada y volver al punto 3.

Un ejemplo del programa de optimización se adjunta en el Anexo II.

5 RESULTADOS

La validación del modelo que se presenta en este trabajo se produce a partir de datos experimentales suministrados por la empresa UBE CHEMICAL EUROPE S.A, extraída de un cristalizador industrial en continuo de sulfato de amonio.

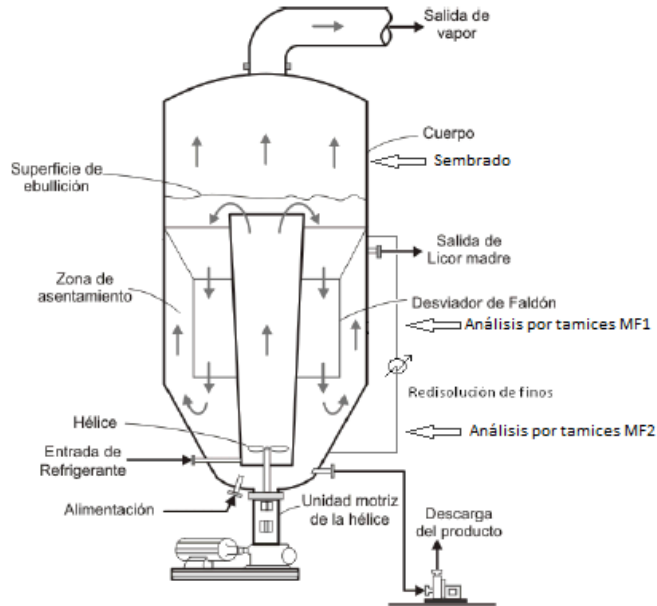


Figura 9. Esquema cristalizador industrial continuo DTB

Así pues, se proporcionaron datos de la distribución de tamaños de uno de los cristalizadores industriales de UBE en función del tiempo y el análisis por tamices de la corriente de recirculación antes y después del intercambiador de calor. Además, se aportó la información necesaria para conocer la corriente de sembrado que se introduce e introducirlo en el modelo.

5.1 VALORES EXPERIMENTALES

Los datos experimentales para la validación del modelo que se presenta constan de dos estudios: datos del tamaño medio de producto para un determinado ciclo de trabajo del cristalizador y análisis por tamices de la corriente de sembrado en un instante dado, que se va a suponer constante y representativa de la corriente en todo el ciclo. Cabe señalar que se descartó la utilización del análisis por tamices de las dos básculas de sembrado, debido a la complicación de modelizar el número de partículas que entra en el sistema a partir de estos valores. Esta dificultad se debe a que el sembrado procedente de las básculas se pone en suspensión y se homogeniza en un tanque, por lo que tienen lugar fenómenos de redisolución y cristalización descontrolados. Por otra parte, se desestimó extraer el diámetro de corte del análisis de tamices porque no queda clara una metodología que vaya a dar un valor de diámetro de corte representativo, por lo que simplemente se trató como una variable más del proceso.

5.1.1 Tamaño Medio de producto

Se facilitaron a través de la empresa UBE CHEMICAL EUROPE S.A los datos correspondientes a un ciclo de cristalización, para poder optimizar el modelo (Tabla 1). Debido a que las condiciones iniciales se van a utilizar para el modelado y se va a trabajar con número de partícula, es necesario conocer el número de cristales inicial para la primera función de densidad de población. El valor del número total de partículas se extrae del análisis por tamices, tal y como se explicará a continuación con el análisis de tamaño del sembrado.

Tabla 1. Datos experimentales del tamaño medio en un cristalizador continuo industrial.

Tiempo (h)	Distribución RRS			N_T (número/m ³)
	L' (mm)	n_r	L ₅₀ (mm)	
0	2,48	1,49	1,94	1,24E+14
2	2,27	2,08	1,90	
4	2,39	2,18	2,02	
6	2,26	2,59	1,97	
8	2,13	2,80	1,87	
10	2,33	3,18	2,08	
14	2,86	2,81	2,51	
18	2,81	2,61	2,44	
20	2,83	2,63	2,47	
22	2,02	1,61	1,61	

Para la obtención del valor de L₅₀ a partir de la distribución RRS, se sustituye en la ecuación (53) los dos valores correspondientes de la distribución RRS (L', n) y el valor de R_R por 0.5, despejando de dicha ecuación el valor de x, que será el correspondiente a L₅₀.

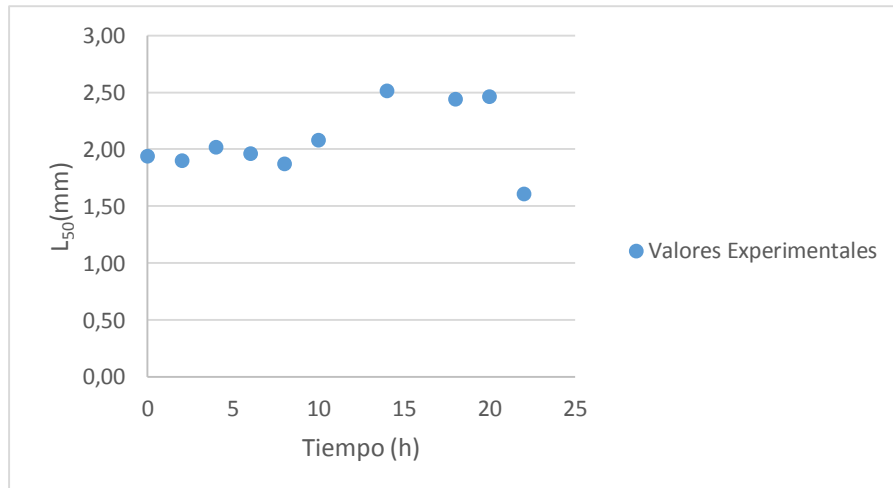


Figura 10. Tamaño medio experimental en función del tiempo.

5.1.2 Sembrado

La corriente de siembra en el cristalizador de UBE tiene dos corrientes de sembrado. Existen dos básculas con cristales finos y gruesos, que se introducen en las proporciones que se deseen en un tanque homogeneizador; una vez homogeneizada se introducen el cristalizador en una única corriente.

En un principio, tal y como se ha dicho anteriormente, se planteó la idea de poder relacionar el porcentaje de sembrado de cada báscula con la ecuación principal. Sin embargo, debido al modo de operación del cristalizador, se debía relacionar el tamaño de partícula de las básculas con la corriente final, y corroborar que las suposiciones eran ciertas. Así pues, se dejó este trabajo de lado para poderse centrar en el modelo. De este modo, se analizó únicamente la corriente de entrada de siembra al cristalizador, obteniéndose el siguiente análisis por tamices:

Cristales	$\rho_{\text{partículas}}$ (kg/m ³)	1769
	V _{Cristales} (ml)	200.0
	" $\rho_{\text{suspensión}}$ "	0.215
Granulometría (%>D(mm))	2.36	0.0
	1.70	16.8
	1.40	16.9
	1.00	26.0
	0.85	3.2
	0.60	4.5
	0.50	1.2
	Finos	21.4

A partir de estos valores se puede modelizar la distribución de tamaño de partículas ajustándose al modelo RRS. Por otra parte, también se puede calcular el número de partículas que se introducen en el sistema conociendo el caudal volumétrico y la densidad de la suspensión.

5.1.2.1 Transformación de datos de tamices al sistema RRS [5]

En primer lugar, es necesario transformar los valores de tanto por ciento de partículas en número de partículas. Para ello, es clave conocer la densidad de la suspensión (" $\rho_{\text{suspensión}}$ ") cuya relación es (*volumen de cristales/volumen de suspensión*). Así, multiplicando la densidad de la suspensión por la densidad del cristal es posible obtener M_T (kg cristal /m³ suspensión), el cual es un valor clave para la transformación:

$$"\rho_{\text{suspensión}}" \left(\frac{\text{m}^3 \text{ cristal}}{\text{m}^3 \text{ suspensión}} \right) \cdot \rho_{\text{cristal}} \left(\frac{\text{kg cristal}}{\text{m}^3 \text{ cristal}} \right) = M_T \left(\frac{\text{kg cristal}}{\text{m}^3 \text{ suspensión}} \right) \quad (55)$$

Así pues, la transformación en número se formula de la siguiente forma:

$$n = \frac{\Delta m}{k_v \rho L^{-3} (\Delta L)} \quad (56)$$

Y usando $\Delta m = \Delta w \cdot M_T$, donde Δw es la fracción en peso de un determinado rango.

$$n = \frac{\Delta w \cdot M_T}{k_v \rho L^{-3} (\Delta L)} \quad (57)$$

De esta forma ya se puede relacionar la fracción en peso de partículas obtenidas en un tamiz con el número de partículas por volumen de suspensión y por tamaño medio. Teniendo en cuenta todo esto, se tiene:

Tabla 2. Resumen de la transformación del análisis por tamices a número de partículas.

Tamaño (μm)	ΔL (μm)	\bar{L} (μm)	\bar{L}^3 (μm ³)	\bar{L}^3 (m ³)	Fracción (%)	Fracción	$\frac{\Delta w \cdot M_T}{m^3 \text{ susp}}$ ($\frac{Kg \text{ cristal}}{m^3 \text{ susp}}$)	$\frac{k_v \rho \bar{L}^{-3}}{Kg}$ ($\frac{Kg}{partícula}$)	$n = \frac{\Delta w \cdot M_T}{k_v \rho \bar{L}^{-3} (\Delta L)}$ ($\frac{número}{m^3 \cdot m}$)	%n>D	$\ln \ln \frac{1}{\%n > D}$	$\ln(\bar{L} (m))$
>2360	-	2360	1,31E+10	1,31E-08	0	0,000	0,000	2,33E-05	0,00E+00	0,00E+00	-	-
2360-1700	660	2030	8,37E+09	8,37E-09	16,8	0,168	63,896	1,48E-05	6,54E+09	0,00E+00	-	-
1700-1400	300	1550	3,72E+09	3,72E-09	16,9	0,169	64,277	6,59E-06	3,25E+10	5,59E-03	1,65E+00	-6,47E+00
1400-1000	400	1200	1,73E+09	1,73E-09	26	0,260	98,887	3,06E-06	8,09E+10	3,34E-02	1,22E+00	-6,73E+00
1000-850	150	925	7,91E+08	7,91E-10	3,2	0,032	12,171	1,40E-06	5,80E+10	1,02E-01	8,23E-01	-6,99E+00
850-600	250	725	3,81E+08	3,81E-10	4,5	0,045	17,115	6,74E-07	1,02E+11	1,52E-01	6,33E-01	-7,23E+00
600-500	100	550	1,66E+08	1,66E-10	1,2	0,012	4,564	2,94E-07	1,55E+11	2,39E-01	3,59E-01	-7,51E+00
<500	500	500	1,25E+08	1,25E-10	21,4	0,214	81,392	2,21E-07	7,36E+11	3,71E-01	-8,94E-03	-7,60E+00
							$M_t (\frac{kg \text{ cris}}{m^3 \text{ sus}})$	380,33	$N_T (\frac{Num \text{ Total}}{m^3 \cdot m})$	1,17E+12		

Las dos últimas columnas se pueden representar gráficamente de forma que se ajuste a una línea recta. Suponiendo una distribución RRS, y mediante la linealización de la ecuación (53) es posible extraer los valores n y L' de la distribución R.

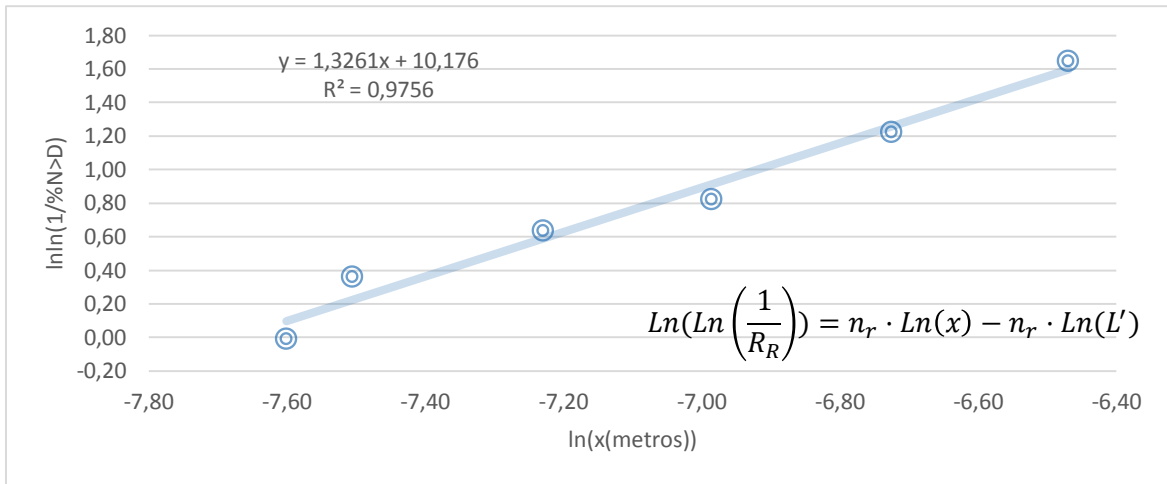


Figura 11. Ajuste del sembrado a una distribución RRS. Arriba: Ajuste Lineal. Abajo: Linealización de la ecuación (23).

Comparando la ecuación (53) linealizada y el ajuste lineal de los datos extraídos del sembrado, se obtiene **un valor de n_r de 1.326 y un valor de L' de 4,65E-04 metros**. Para poder utilizar esta distribución en la resolución del sistema, es necesario transformarla a distribución de frecuencias. Como ya son conocidos los dos parámetros de la distribución RRS, además del número total de partículas, se puede utilizar la ecuación (54) para la utilización del sembrado como distribución en número totalmente manipulable. De esta forma queda claramente ejemplificada la metodología para transformar datos de un análisis por tamices en datos en número de partículas y ajustadas a una distribución RRS.

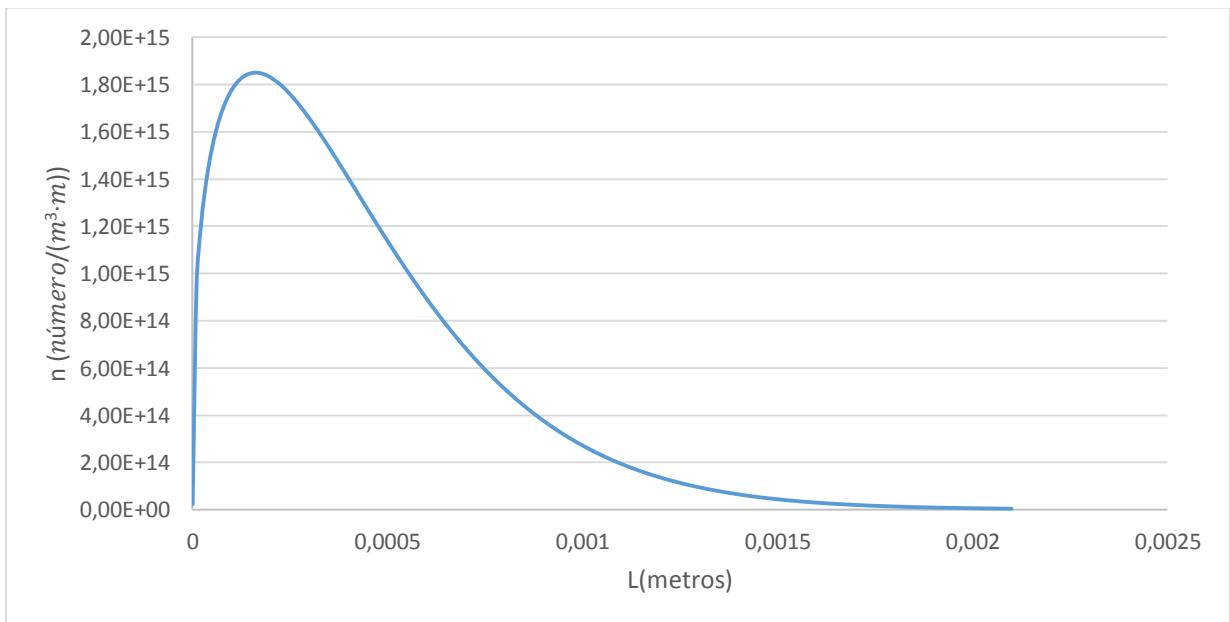


Figura 12. Distribución RRS del sembrado de partículas, a partir de los parámetros deducidos.

5.2 VARIABLES A OPTIMIZAR E INTERVALO DE VALORES

Tal y como se ha descrito en el apartado 4.8, se realiza la optimización del programa minimizando la diferencia de cuadrados para cada intervalo de valores elegido. El intervalo de tamaños es de **60 valores, entre 0.11mm (tamaño supuesto para el núcleo) y 8 mm**. El intervalo de tiempos es de **10 valores, empezando en tiempo 0 y acabando en 24 horas**. Los mismos nodos se utilizan para la simulación final del sistema

Las variables a optimizar, según la Figura 7, son las siguientes: **A, B, k_N , k_{int} , R y L_F (tamaño de corte de la función h (L))**. Los valores de los exponentes **j, g y n** se toman como 1, 1 y 2, respectivamente, en concordancia con los valores utilizados por F. Puel et al [7].

A partir de la optimización, podemos ir modificando un poco los valores para intentar adaptar al máximo posible la curva a los puntos experimentales. Las complicadas interrelaciones entre las distintas variables demuestran que este método de optimización no es para nada adecuado, pero es un buen recurso para saber en qué valores hay que moverse. Como ya se ha repetido anteriormente, la utilización de un sistema de optimizado más complejo conlleva tiempos de resolución demasiado elevados en los equipos informáticos de los que se dispone.

5.3 SOLUCIÓN DEL SISTEMA

Una vez optimizado el modelo, con los intervalos de tiempo y tamaños indicados en el apartado 5.2 y las constantes resultantes, se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3. Constantes optimizadas para obtener la curva solución

Nomenclatura	Valor
Diferencias Finitas	
L_0 (m) (valor inicial)	$0.11 \cdot 10^{-3}$
L_{final} (m)	$8 \cdot 10^{-3}$
nL(nodos de tamaño)	60
nt(nodos temporales)	10
nFin(horas evaluadas)	30
Condiciones Iniciales	
τ (h)	26
n_r	1.49
L' (m)	$2.48 \cdot 10^{-3}$
N_T (número/m ³)	$1.24 \cdot 10^{14}$
Condiciones sembrado	
τ (h)	26.35
n_r	1.326
L' (m)	$4.65 \cdot 10^{-4}$
N_T (número/m ³)	$1.17 \cdot 10^{15}$
Características del Sistema	
k_a	1
k_v	1
ρ (kg/m ³)	1769
Nucleación	
A(número/m ³ ·h)	$3.6 \cdot 10^{101}$
B	1.13
K_N (número/(kg·m ³ ·h))	$3 \cdot 10^9$
j	1
n	2
Crecimiento	
K_{int} (m/h)	$5.1094 \cdot 10^3$
g	1
Recirculación	
R	50
L_F (m)	$0.5 \cdot 10^{-3}$

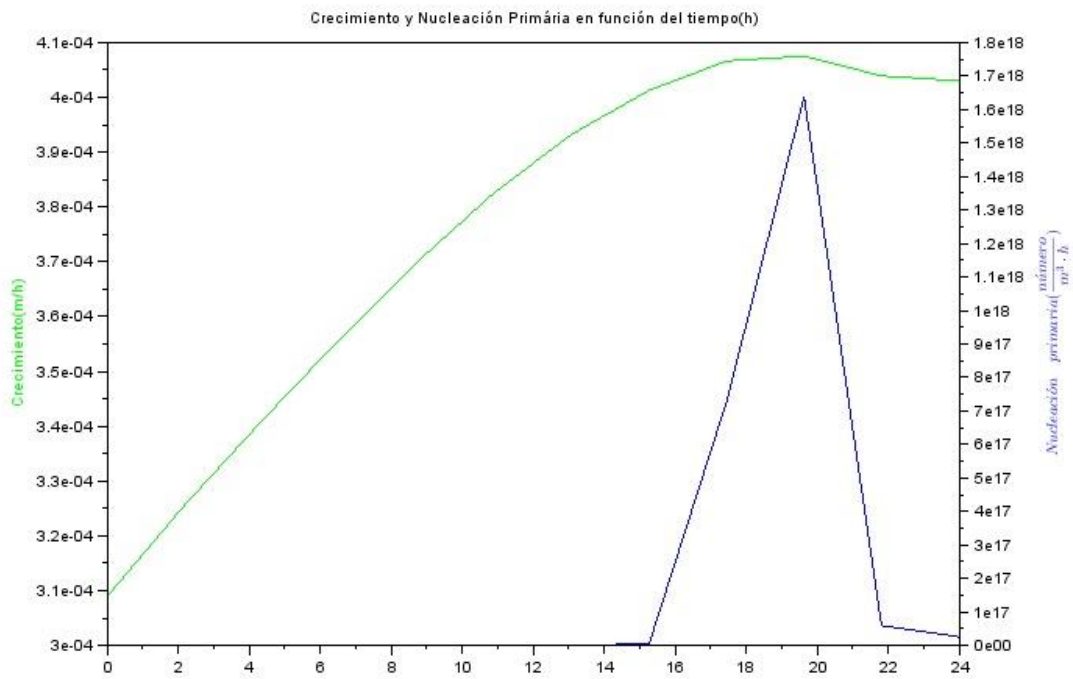


Figura 13. Crecimiento y Nucleación en función del tiempo.

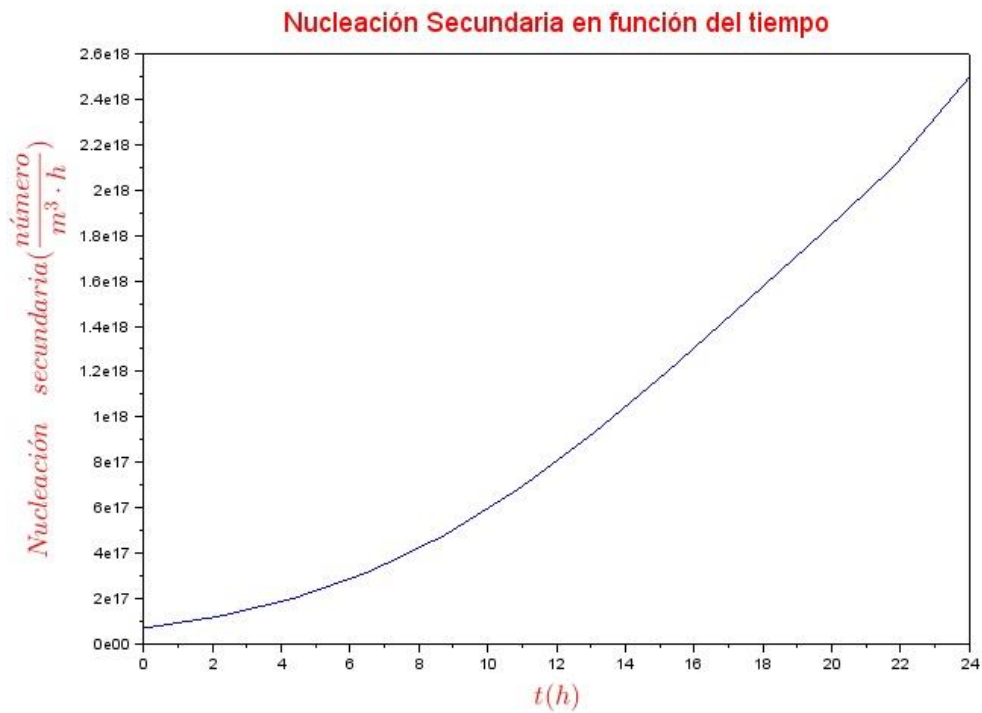


Figura 14. Nucleación Secundaria en función del tiempo.

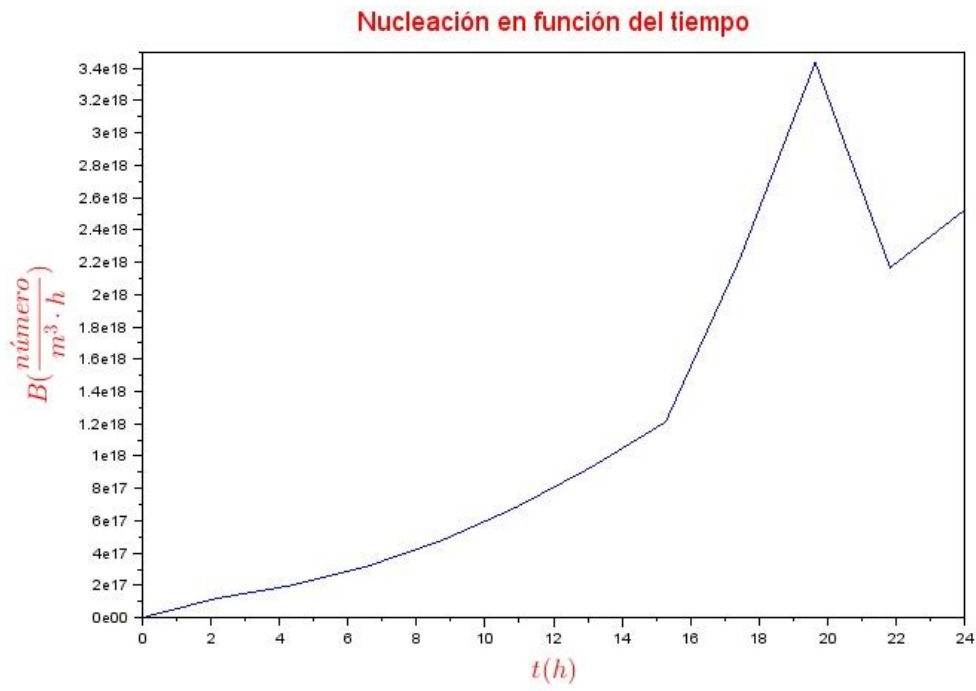


Figura 15. Nucleación en función del tiempo.

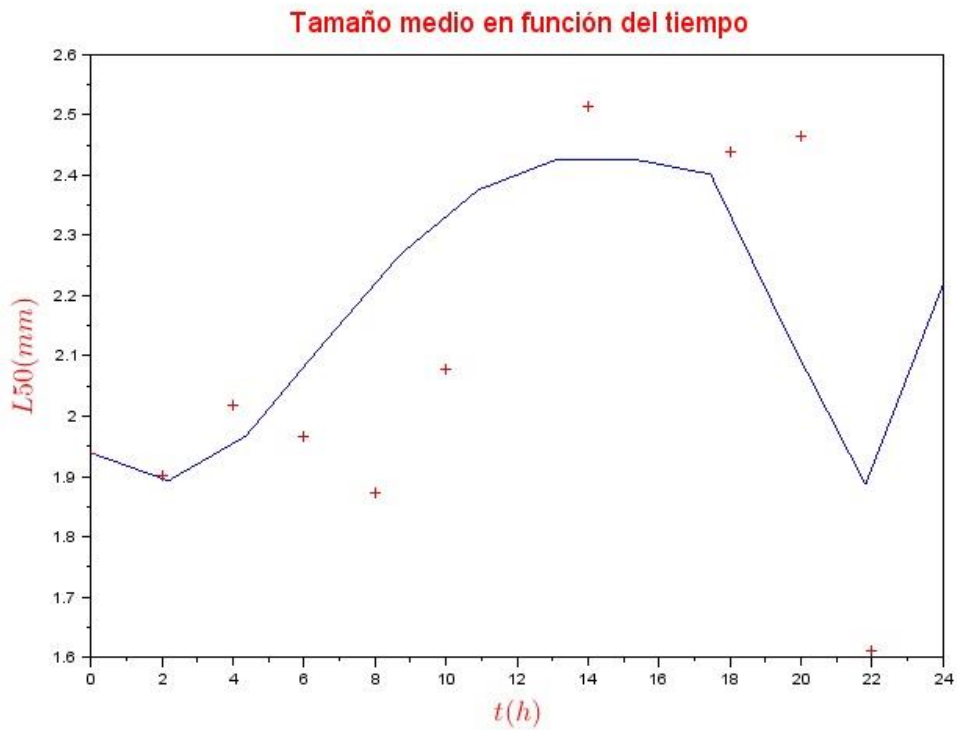


Figura 16. Tamaño medio simulado frente a los puntos experimentales (+) en función del tiempo.

En primer lugar, cabe señalar que la optimización mediante el método establecido anteriormente no es todo lo precisa que sería de desear. La razón es que las distintas constantes, dependiendo su valor, van a influir en el modelo final de forma diferente. En otras palabras, el efecto de cada constante no es independiente entre sí, y evidentemente la forma de evolucionar de la nucleación va a afectar a la sobresaturación y a su vez al crecimiento, por lo que la cantidad de interrelaciones que existen en el modelo complica también su optimización. Por este motivo, aunque en principio se puede utilizar el método de optimización para saber en qué valores moverse, se opta por una optimización visual, viendo la evolución del crecimiento y la nucleación para intentar cuadrar con el efecto observado experimentalmente.

Tal y como se ha especificado anteriormente, la utilización de un programa de optimización sería lo ideal para este caso. Sin embargo, debido a la complejidad de la resolución, la carga matemática es tal que se requeriría presumiblemente meses para su optimizado si no se dispone de equipos informáticos adecuados.

Las Figuras 13, 14, 15 y 16 deben analizarse en conjunto. En primer lugar, se parte de una condición inicial que coincide con el primer punto experimental. Debido a la introducción de un sembrado (Figura 12) predominantemente fino, y debido a un crecimiento en primer lugar bajo, se produce un decrecimiento del tamaño. Enseguida, con el aumento del crecimiento cristalino se produce un aumento del tamaño medio, tal y como se observa en la Figura 16. Con el seguido aumento del crecimiento se observa un aumento del tamaño medio, siempre regulado por una nucleación secundaria creciente. Sin embargo, a partir de las 20 horas tiene lugar un decrecimiento muy grande en el tamaño medio. Este decrecimiento se debe, consultando los operadores de planta y la bibliografía, a una nucleación primaria. Como puede observarse en la Figura 13, la nucleación primaria se dispara sobre las 16 horas de acuerdo con la realidad hasta las 20 horas.

Por motivos de ajuste realizado, ha sido complicado hacer coincidir los puntos experimentales con la curva de simulación, sin embargo, cuando en la Figura 15 se observa un aumento de la nucleación primaria, el tamaño medio de partícula decrece tal y como ocurre en la realidad, aunque el tamaño no baja tanto como lo debería hacer. Una vez aparecen los núcleos, la nucleación primaria baja debido a que la aparición de tantos núcleos produce una disminución de la sobresaturación. El crecimiento cristalino está íntimamente ligado al valor de la sobresaturación, y tal y como se ha predicho, se observa que el crecimiento disminuye al aparecer la nucleación primaria (Figura 13).

Evidentemente, y tal y como Kind et al [28] concluyen en su artículo, este modelo es capaz de predecir tendencias pero ineficaz en la simulación de puntos experimentales. Así pues, con este modelo también se pueden analizar los efectos del sembrado, de la recirculación y del tamaño medio de reciclo.

6 SIMULACIONES CON EL MODELO DISEÑADO

Asimismo, también es importante ver la capacidad del modelo para analizar cambios y prever lo que podría ocurrir en el cristalizador industrial. Por ejemplo, si se eliminara la corriente de siembra de la unidad. Tal y como se observa en la Figura 17, se produciría un aumento de la oscilación en la producción de partículas.

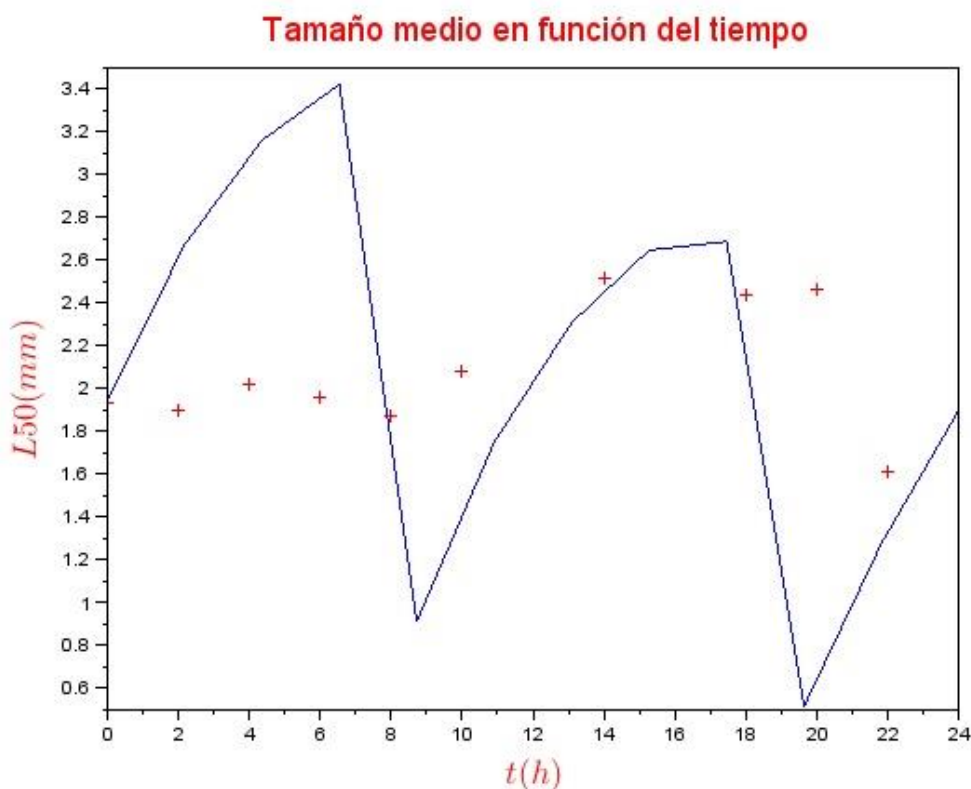


Figura 17. Tamaño medio sin la influencia del sembrado.

El tamaño máximo sería más grande, pero la gran oscilación y la disminución del tamaño hasta 0.5mm harían disminuir la producción de cristal de gran tamaño, cuya maximización es clave. Este efecto también se observa en planta, ya que la incorporación de un sembrado siempre produce un amortiguamiento de las oscilaciones (véase el efecto regulador de aumentar el área superficial de partículas cuando esta área decrece, en la Figura 4) por lo que la cantidad de producto de gran tamaño aumenta. Por otro lado, el sembrado se varía a lo largo del ciclo dependiendo del tamaño del producto que se va obteniendo, por lo que la reproducción de ese sembrado en el modelo no es del todo exacta.

Por otra parte, el efecto del aumento de la intensidad de recirculación de finos (R) de 50 a 100 se puede observar en la Figura 18.

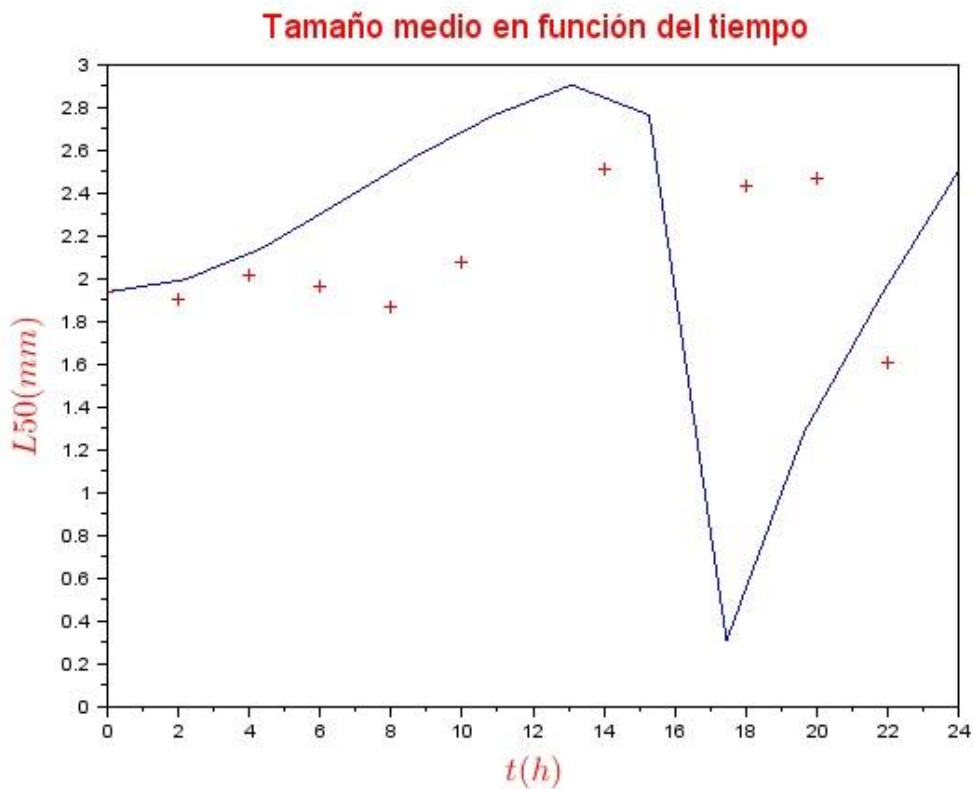


Figura 18. Tamaño medio con gran intensidad de redisolución de finos $R=100$ (incluye sembrado).

En este caso, no se produce esa disminución inicial del tamaño, aunque aumenta la inestabilidad del sistema con esa disminución tan apresurada e importante del tamaño a las 15 horas. Esto se puede explicar con la inestabilidad que provoca la redisolución de finos [28]. En otras palabras, la inestabilidad viene traducida en una oscilación mayor de la sobresaturación y una cadencia mayor en la aparición de nucleación primaria. Además, la bajada en el crecimiento (Figura 19) es bastante más importante que en el caso mostrado en la Figura 13, debido evidentemente al aumento de las oscilaciones en la sobresaturación.

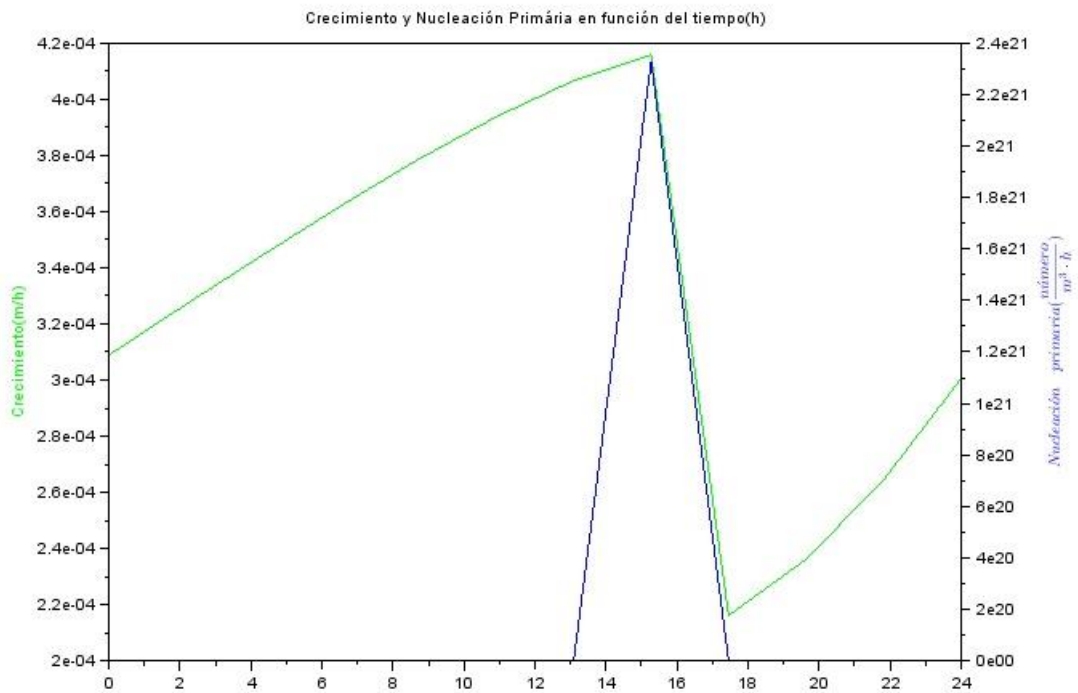


Figura 19. Crecimiento y Nucleación Primaria con gran recirculación ($R=100$) y con sembrado.

Finalmente, con todo este trabajo se trata de poner de manifiesto la complejidad a la hora de modelizar la cristalización industrial, debido a la cantidad de variables interrelacionadas entre sí y la dificultad de la resolución del balance de población. Si a todo ello le sumamos las posibles variaciones en las corrientes y en los valores que suponemos constantes, debido a las oscilaciones imprevisibles que se producen a escala real, tenemos un hándicap realmente muy elevado para realizar con éxito el simulado. Por todo ello, se recomienda utilizar estos modelos como analizadores de tendencias, pudiéndose complicar un poco para la implantación de sistemas de control a partir del análisis de distribución de tamaño de partícula online [29].

7 CONCLUSIONES

- El modelizado y el estudio de la cristalización industrial se presenta como un gran reto desde hace años, cuyos resultados han ido evolucionando a lo largo del tiempo.
- El modelo diseñado cumple con su función de analizador de tendencias, con el cual es posible estimar lo que va a ocurrir en el cristalizador.
- La adición del sembrado amortigua la oscilación y permite obtener tamaños más elevados.
- El control de la recirculación de finos es un parámetro importante para lograr la estabilización de las oscilaciones.
- La extracción de datos de planta se realiza una única vez, por lo que no se puede analizar el error asociado. Presumiblemente, éste puede ser alto ya que se tiene entre manos un cristalizador industrial de 400m³. Así pues, el modelo podría funcionar mejor de lo esperado analizando el error asociado a los datos experimentales.
- Finalmente, se debe seguir investigando para mejorar el modelizado con la introducción de elementos finitos para la resolución de los balances de población, junto con la adopción de un modelo de dos fases (dispersa y líquida) que se resuelvan simultáneamente.

8 BIBLIOGRAFÍA

- [1] McCabe, Smith, Harriot. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, Cuarta Edición. McGraw-Hill 1991
- [2] R.Ó Meadhra et al. *Modelling of the growth of Ammonium sulphate crystals in a DTB Crystallizer*. Chemical Engineering Science, Vol.51, No.16, pp. 3919-2926, 1996.
- [3] Randolph and Larson. *Theory of Particulate Processes. Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*. Academic Press, Inc. 1971.
- [4] Grases Freixedas, F. *Cristalización en disolución: conceptos básicos*. Reverté, Barcelona 2000.
- [5] Myerson, A.S. *Handbook of Industrial Crystallization*, Elsevier.
- [6] Mersmann, A. Supersaturation and nucleation. Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 74(Part A), 812–820. (1996).
- [7] F.Puel, G. Févotte, J.P. Klein. *Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Part 1: a resolution algorithm based on the method of clases*. Chemical Engineering Science 58 (2003) 3715-3727.
- [8] Mullin, J.W. *Crystallization*, Butterworth, Oxford.
- [9] Meadhra, R.Ó and Van Rosmalen, G.M. *Modelling of the growth of ammonium sulphate crystals in a DTB crystallizer*. Chemical Engineering Science, Vol. 51, No.16, pp. 3919-3929, 1996
- [10] Kramer, H.J.M., Dijkstra, J.W., Verheijen, P.J.T., Van Rosmalen, G.M. *Modeling of industrial crystallizers for control and design purposes*. Powder Technology 108 (2000) 185-191.
- [11] Gerstlauer A., Motz S., Mitrovic A., Gilles E.-D. *Development, analysis and validation of population models for continuous and batch crystallizers*. Chemical Engineering Science 57 (2002) 4311-4327.
- [12] Ramkrishna, D. (2000). *Population balances, theory and application to particulate systems in engineering*. New York: Academic Press.
- [13] Iveson, S. M. *Limitations of one-dimensional population balance models of wet granulation processes*. Powder Technology (2002), 124, 219–229.
- [14] Ramkrishna, D., & Mahoney, A. W. (2002). *Population balances modelling. Promise for the future*. Chemical Engineering Science, 57, 595–606.
- [15] Ma, D. L., Tafti, D. K., & Braatz, R. D. (2002). *Optimal control and simulation of multidimensional crystallization processes*. Computers and Chemical Engineering, 26(7–8), 1103–1116.
- [16] R.A. Eek, S. Dijkstra, G.M. van Rosmalen, Dynamic modeling of suspension crystallizers, using experimental data, AIChE Journal 41 (1995) 571-584.

- [17] Shinji Hasebe, Takashi Hamamura, Kiyoshi Naito, Ken-Ichiro Sotowa, Manabu Kano, Iori Hashimoto, Hitoshi Betsuyaku, Hironobu Takeda. *Optimal operation of a continuous DTB crystallizer*. Journal of Process Control 10 (2000) 441-448.
- [18] A. Gerstlauer, C. Gahn, H. Zhou, M. Rauls, M. Schreiber. *Application of population balances in the chemical industry - current status and future needs*. Chemical Engineering Science 61 (2006) 205 – 217.
- [19] Gahn, C., Mersmann, A., 1999. *Brittle fracture in crystallization processes; Part A. Attrition and abrasion of brittle solids; Part B. Growth of fragments and scale-up of suspension crystallizers*. Chemical Engineering Science 54, 1273–1282.
- [20] Gerstlauer, A., Motz, S., Mitrovic, A., Gilles, E.-D., 2001. *A population model for crystallization processes using two independent particle properties*. Chemical Engineering Science 56, 2553–2565.
- [21] Rigopoulos, S., & Jones, A. G. (2003). *Finite-element scheme for solution of the dynamic population balance equation*. AIChE Journal, 49, 1127–1139.
- [22] Caliane Bastos Borba Costa *, Maria Regina Wolf Maciel, Rubens Maciel Filho. *Considerations on the crystallization modeling: Population balance solution*. Computers and Chemical Engineering 31 (2007) 206–218.
- [23] Krzysztof Piotrowski, Jerzy Piotrowski. *Monte Carlo modelling of continuous adiabatic MSMR crystallizer*. Chemical Engineering and Processing 44 (2005) 517-529.
- [24] M. Smith, T. Matsoukas. *Constant-number Monte Carlo simulation of population balances*, Chem. Eng. Sci. 53 (9) (1998) 1777– 1786.
- [25] H. Zhao, A. Maisels, T. Matsoukas, C. Zheng. *Analysis of four Monte Carlo methods for the solution of population balances in dispersed systems*. Powder Technology 173 (2007) 38-50
- [26] J. Kacur. *Method of Rothe in evolution equations*. Institute of Applied Mathematics, Comenius University Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Czechoslovakia.
- [27] Wulkow, M., Gerstlauer, A., Nieken, U., 2001. Modeling and simulation of crystallization processes using PARSIVAL. Chemical Engineering Science 56, 2575–2588.
- [28] Kind, Matthias; Nieken Ulrich. *On the dynamic simulation of mass crystallization with fines removal*. Chemical Engineering and Processing 34 (1995) 323-328.
- [29] Eek, Robertus Adrianus. *Control and Dynamic Modelling of Industrial Suspension Crystallizers*. Thesis Technische Universiteit Delt. Faculty of Mechanical Engineering and Marine Technology 1995.

9 ANEXO I

//Programa para resolver la EDP de la cristalización industrial.
//MODELO QUE REFLEJA BIEN LAS VARIACIONES DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA CON LA INFLUENCIA DE LA NUCLEACIÓN PRIMARIA Y SECUNDARIA, INCLUYENDO REDISOLUCIÓN DE FINOS Y SEMBRADO
//PRINCIPALMENTE ES UN MODELO PARA ANALIZAR TENDENCIAS Y EFECTOS MAS QUE PARA LA SIMULACIÓN A NIVEL INDUSTRIAL

//Relaciones empíricas

//Constantes de forma

ka=1; //Factor de forma superficial de las partículas

kv=1; //Factor de forma volumétrico de las partículas

//Constantes de $B=f(S, Mt)$

A=3.6*10¹⁰¹; //Nucleación primaria, número de partículas(num/m³-h)

B=1.13; //Nucleación primaria, desplazamiento en el eje X de la curva

kN=3*10⁹; //Nucleación Secundaria((num/(kg·m³-h))

//Constantes de G

kint=5.1094*10⁻³; //Constante de Crecimiento (m/h)

gint=1; //Exponente de la sobresaturación

pc=1769; //Densidad del cristal (kgcristal/m³cristal)

//Declaración de funciones-> B, G y S

function a=RN1(bbeta) //Nucleación primaria(num/(m³-h)

a=A*exp(-B/(log(bbeta))²)

endfunction

function b=Alfa(Mt, At) //Sobresaturación relativa (C-C*)/C*

b=(2*Mt/At/tau/pc/kint)^(1/gint)

endfunction

function e=Beta(Mt, At) //Grado de Sobresaturación (C/C*)

e=Alfa(Mt, At)+1/kint/ceq

endfunction

function c=G(alfa) //Crecimiento (m/h)

c=kint*alfa^{gint};

endfunction

function d=RN2(Mt, alfa) //Nucleación Secundaria(num/(m³-h)

d=kN*alfa²*Mt;

endfunction

//Diferencias finitas

V=395.2; //Volumen del cristizador (m³)

nL=60/60; //Intervalos de tamaños

nt=10/40; //Numero de intervalos de tiempo

nFin=24/50; //Cantidad de horas evaluadas (h)

L0=0.11E-3; //Valor inicial del nodo espacial (m). Es el tamaño crítico de partícula.

l=8E-03; //Valor final del nodo espacial (m)

L=linspace(L0, l, nL+1); //nodo espacial

t=linspace(0, nFin, nt+2); //nodo temporal

dL=l/nL; //Tamaño de celda

dt=nFin/nt; //Incrementos temporales (horas)

LF=0.5*10⁻³; //Diametro de corte de la disolución de finos (m)

R=50; //Ratio de eliminación de finos [Puede oscilar entre 1 e infinito] *1 se considera cuando no hay redisolución

//Condiciones iniciales del producto

tau=26; //tiempo de permanencia del cristizador(h)

no=1.49; //Parámetro n de una distribución RRS

lo=2.48E-3; //Parámetro L' de una distribución RRS

NT=1.24E+14; //Número total de partículas de la distribución(extraído del análisis por tamices)

L50ini=exp((log(log(2))+no*log(lo))/no)*1000; //Tamaño medio inicial, en (mm)

L50(1)=L50ini;

```

//Función densidad de población (num/(m3·dL))
function func=nIni(l, i)
    func=NT*I^i*(no/lo*(l/lo)^(no-1)*exp((-1)*((l/lo)^(no))))
endfunction
//Momentos de la distribución nIni
Integ1=integrate('nIni(1,1)',1,0,L);
Integ2=integrate('nIni(1,2)',1,0,L);
Integ3=integrate('nIni(1,3)',1,0,L);

//Cálculo de G y B iniciales
mu2=Integ2(nL+1);
mu3=Integ3(nL+1);
At0=mu2*ka;
Mt0=mu3*kv*pc
alfa=Alfa(Mt0,At0);
bbeta=Beta(Mt0,At0);
Gm=G(alfa);
Bm=(RN1(bbeta)+RN2(mu3,alfa));
GSol(1)=Gm;
BSol(1)=Bm;
BmsecSol(1)=RN2(Mt0,alfa);
BprimSol(1)=RN1(bbeta);
mu2Sol(1)=mu2;
mu3Sol(1)=mu3;

//Condiciones de sembrado

//Parámetros de la siembra 1
nsd=1.326; //Parámetro n de la distribución RRS
lsd=4.65E-04; //Parámetro l' de la distribución RRS
Qseed=15; //15; //Caudal volumétrico de la corriente de siembra 1 (m3/h)
tauns=V/Qseed; //tiempo de permanencia siembra (h)
NTS=1.17*10^15; //Número total de partículas de siembra (no/m3)

//Funciones densidad de población (num/(m3·L)) del sembrado
function f2=seed(L)
    f2=NTS*nsd/lsd*(L/lsd)^(nsd-1)*exp(-1*((L/lsd)^nsd))
endfunction

//Matrices contenedoras del sistema de ecuaciones lineales
//Bucle de resolución
for j=1:nt+1

    //Construcción de la matriz diagonal
    function F23=h(L)
        if L>LF then
            F23=0;
        else
            F23=1;
        end
    endfunction

    for i=1:nL+1
        Diagonal(i)=(1/dt+1/tau+h(L(i))*(R-1)/tau);
    end
    Diagonal(nL+1)=(1/dt+1/tau+h(L(i))*(R-1)/tau+Gm/(2*dL));
    //Construcción de la matriz supradiagonal
    for i=1:nL
        SupraDiagonal(i)=Gm/(2*dL);
    end
    //Construcción de la matriz subdiagonal
    for i=1:nL
        SubDiagonal(i)=-Gm/(2*dL);
    end
end

```

```

end
//Matriz de coeficientes
Acof=sparse(diag(Diagonal)+diag(SupraDiagonal,+1)+diag(SubDiagonal,-1));

//Matriz términos independientes
for i=1:nL+1
    seedVec(i)=seed(L(i));
    nIniVec(i)=nIni(L(i),0);
end

I=(seedVec./tauns)+(1/dt).*nIniVec;
I(1)=seedVec(1)./tauns+(1/dt).*nIniVec(1)+Bm;

//Resolución del sistema
nSol=lusolve(Acof,I);
for i=1:nL+1
    if nSol(i)<0 then
        nSol(i)=0
    end
end
Soluciones(j,:)=nSol;
scf(1,clf(),plot(L,nSol)
xlabel("$L(mm)$","fontsize",4,"color","red");
ylabel("$n$","fontsize",4,"color","red");
title("Densidad de poblaci3n","color","red","fontsize",4);

//Función densidad de población*L^i (num/(m3*dL)) n*L^i
function func=nIte0(I, inventada)//Inventada sirve para cuadrar la programación, para que nIni tenga las
mismas variables que nIte0
    func=interp1(L,nSol,I,'spline')
endfunction

function func=nIte2(I)
    func=interp1(L,nSol.*L^2,I,'spline')
endfunction

function func=nIte3(I)
    func=interp1(L,nSol.*L^3,I,'spline')
endfunction

function func=seed2(I)
    func=interp1(L,seedVec.*L^2,I,'spline')
endfunction

function func=seed3(I)
    func=interp1(L,seedVec.*L^3,I,'spline')
endfunction

//Momentos de la distribución nIte
muIte2=intsplin(L,nIte2(L));
muIte3=intsplin(L,nIte3(L));

//Cálculo de G y B siguientes
At=muIte2*ka;
Mt=muIte3*kv*pc;
alfa=Alfa(Mt,At);
bbeta=Beta(Mt,At);
Gm=G(alfa);
Bm=RN1(bbeta)+RN2(Mt,alfa);
BmsecSol(j+1)=RN2(Mt,alfa);
GSol(j+1)=Gm;
BSol(j+1)=Bm;
BprimSol(j+1)=RN1(bbeta)
SSol(j+1)=bbeta;
mu2Sol(j+1)=muIte2;
mu3Sol(j+1)=muIte3;

```

```

//Extracción del L50
for i=1:nL+1
    nlistatotal(i)=nIte0(L(i)) //lista para poder integrar al completo
end
X=intsplin(L,nlistatotal); //Integral total, así se consigue que este referido a 1, X sería el número total de
partículas de la distribución, sería el momento 1.

function f5=Nacum(d)

    listaL=linspace(L0,d,50)

    for i=1:50
        nlista(i)=nIte0(listaL(i)) //lista para poder integrar con intsplin
    end

    f5=intsplin(listaL,nlista)/X //Definición propia de acumulado, integramos una parte de la DTP y la
dividimos por la integral total de la DTP.
endfunction

//lista para extraer la probabilidad
for i=2:nL+1 //Empezamos por i=2 porque para integrar se necesita el valor anterior de la lista, y si
utilizamos i=1 aparece un error en la programación
    Nacumlista(i)=Nacum(L(i))
end

function f6=Lprob(a)
    f6=interp1(Nacumlista,L,a)
endfunction

L50(j+1)=Lprob(0.5)*1000; //Tamaño medio (mm)

nIni=nIte0;

end
//Resultados Experimentales

texp=[0 2 4 6 8 10 14 18 20 22];
L50exp=[1.93810875 1.900948639 2.018341798 1.965171396 1.873206777 2.079155903 2.513509437 2.438590897
2.465754341 1.609979999];

//Ploteos
scf(2),clf(),plot(t,GSol)
xlabel("$t(h)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$G(\frac{m}{h})$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Crecimiento en función del tiempo", "color", "red", "fontsize",4);

scf(3),clf(),plot(t,BSol)
xlabel("$t(h)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$B(L)\frac{no.}{m^3 \cdot h}$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Nucleación en función del tiempo", "color", "red", "fontsize",4);

scf(4),clf(),plot(t,BmsecSol)
xlabel("$t(h)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$Nucleaci\acute{o}n\quad secundaria(\frac{no.}{m^3 \cdot h})$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Nucleación Secundaria en función del tiempo", "color", "red", "fontsize",4);

scf(5),clf(),plot(t,L50),plot(texp,L50exp,'r+')
xlabel("$t(h)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$L50(mm)$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Tamaño medio en función del tiempo", "color", "red", "fontsize",4);

//Ploteo de la siembra
function f2=Acumseed(L)
    f2=1-exp(-1*((L/lsd)^nsd))
endfunction

scf(6),clf(),plot(L,Acumseed)

```

```

xlabel("$L(m)$", "fontsize", 4, "color", "red");
ylabel("$\frac{o}{oN(L)<L}\{100}$", "fontsize", 4, "color", "red");
title("Función Acumulada en Número de la siembra", "color", "red", "fontsize", 4);

scf(7);clf();plot(L,seed)
xlabel("$L(m)$", "fontsize", 4, "color", "red");
ylabel("$n(L)$", "fontsize", 4, "color", "red");
title("Distribución de valores esperados en número de la siembra ", "color", "red", "fontsize", 4);

//Crecimiento y Nucleación Primaria Juntos
scf(8);clf();
subplot(211);
plot(t,GSol,'green');
ylabel("Crecimiento(m/h)", "color", "green")
a1 = gca();
subplot(212)
plot(t,BprimSol,'blue');
ylabel("$\{Nucleaci\acute{o}n\quad primaria(\frac{no.}{m^3\cdot h})\}$", "color", "blue")
a2 = gca();
a2.axes_visible = ["off", "on", "on"];
a2.y_location = "right";

a1.axes_bounds=[0 0 1 1];
a2.axes_bounds=[0 0 1 1];

a2.filled = "off";
title("Crecimiento y Nucleación Primária en función del tiempo(h)");

```

10 ANEXO II

```
//Programa de optimización para establecer variables en la resolución de una EDP de la cristalización industrial.
//MODELO QUE REFLEJA BIEN LAS VARIACIONES DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA CON LA INFLUENCIA DE
//LA NUCLEACIÓN PRIMARIA Y SECUNDARIA, INCLUYENDO REDISOLUCIÓN DE FINOS Y SEMBRADO
//PRINCIPALMENTE ES UN MODELO PARA ANALIZAR TENDENCIAS Y EFECTOS MAS QUE PARA LA
//SIMULACIÓN A NIVEL INDUSTRIAL
//Elegimos el intervalo de valores deseado y finalmente analizamos la desviación de la curva respecto a los valores
//experimentales con el vector DESV
Bprov=linspace(1.10,1.18,10);
for y=1:10
//Relaciones empíricas
//Constantes de forma
ka=1;//Factor de forma superficial de las partículas
kv=1;//Factor de forma volumétrico de las partículas
//Constantes de B=f(S,Mt)
A=3.6*10^101;//Nucleación primaria, número de partículas(num/m3-h)
B=Bprov(y);//valor constante supuesto finalmente: 1.13//Nucleación primaria, desplazamiento en el eje X de la
//curva
kN=3*10^9;//Nucleación Secundaria((num/(kg·m3·h))
//Constantes de G
kint=5.1094*10^-3;//Constante de Crecimiento (m/h)
gint=1;//Exponente de la sobresaturación
pc=1769;//Densidad del cristal (kgcristal/m3cristal)
//Declaración de funciones-> B, G y S
function a=RN1(bbeta)//Nucleación primaria(num/(m3·h)
a=A*exp(-B/(log(bbeta))^2)
endfunction

function b=Alfa(Mt, At)//Sobresaturación relativa (C-C*)/C*
b=(2*Mt/At/tau/pc/kint)^(1/gint)
endfunction

function e=Beta(Mt, At)//Grado de Sobresaturación (C/C*)
e=Alfa(Mt,At)+1//kint/ceq
endfunction

function c=G(alfa)//Crecimiento (m/h)
c=kint*alfa^gint;
endfunction

function d=RN2(Mt, alfa)//Nucleación Secundaria(num/(m3·h)
d=kN*alfa^2*Mt;
endfunction

//Diferencias finitas

V=395.2;//Volumen del cristizador (m3)
nL=60//60;//Intervalos de tamaños
nt=10//40;//Numero de intervalos de tiempo
nFin=24//50;//Cantidad de horas evaluadas (h)

L0=0.11E-3;//Valor inicial del nodo espacial (m). Es el tamaño crítico de partícula.
l=8E-03; //Valor final del nodo espacial (m)
L=linspace(L0,l,nL+1); //nodo espacial
t=linspace(0,nFin,nt+2); //nodo temporal
dL=l/nL; //Tamaño de celda
dt=nFin/nt; //Incrementos temporales (horas)
LF=0.5*10^-3;//Diametro de corte de la disolución de finos (m)
R=50;//Ratio de eliminación de finos[Puede oscilar entre 1 e infinito] *1 se considera cuando no hay redisolución

//Condiciones iniciales del producto

tau=26; //tiempo de permanencia del cristizador(h)
no=1.49; //Parámetro n de una distribución RRS
```

```

lo=2.48E-3; //Parámetro L' de una distribución RRS
NT=1.24E+14; //Número total de partículas de la distribución(extraído del análisis por tamices)
L50ini=exp(log(log(2))+no*log(lo))/no*1000; //Tamaño medio inicial, en (mm)
L50(1)=L50ini;

```

```

//Función densidad de población (num/(m3·dL))
function func=nIni(l, i)
    func=NT*I^i*(no/lo*(l/lo)^(no-1)*exp((-1)*((l/lo)^(no))))
endfunction

```

```

//Momentos de la distribución nIni
Integ1=integrate('nIni(1,1)',1,0,L);
Integ2=integrate('nIni(1,2)',1,0,L);
Integ3=integrate('nIni(1,3)',1,0,L);

```

```

//Cálculo de G y B iniciales
mu2=Integ2(nL+1);
mu3=Integ3(nL+1);
At0=mu2*ka;
Mt0=mu3*kv*pc
alfa=Alfa(Mt0,At0);
bbeta=Beta(Mt0,At0);
Gm=G(alfa);
Bm=(RN1(bbeta)+RN2(mu3,alfa));
GSol(1)=Gm;
BSol(1)=Bm;
BmsecSol(1)=RN2(Mt0,alfa);
BprimSol(1)=RN1(bbeta);
mu2Sol(1)=mu2;
mu3Sol(1)=mu3;

```

```

//Condiciones de sembrado

```

```

//Parámetros de la siembra 1
nsd=1.326; //Parámetro n de la distribución RRS
lsd=4.65E-04; //Parámetro l' de la distribución RRS
Qseed=15; //15; //Caudal volumétrico de la corriente de siembra 1 (m3/h)
tauns=V/Qseed; //tiempo de permanencia siembra (h)
NTS=1.17*10^15; //Número total de partículas de siembra (no/m3)

```

```

//Funciones densidad de poblacion (num/(m3·L)) del sembrado
function f2=seed(L)
    f2=NTS*nsd/lsd*(L/lsd)^(nsd-1)*exp(-1*((L/lsd)^nsd))
endfunction

```

```

//Matrices contenedoras del sistema de ecuaciones lineales

```

```

//Bucle de resolución

```

```

for j=1:nt+1

```

```

    //Construcción de la matriz diagonal

```

```

    function F23=h(L)
        if L>LF then
            F23=0;
        else
            F23=1;
        end
    endfunction

```

```

    for i=1:nL+1

```

```

        Diagonal(i)=(1/dt+1/tau+h(L(i))*(R-1)/tau);

```

```

    end

```

```

        Diagonal(nL+1)=(1/dt+1/tau+h(L(i))*(R-1)/tau+Gm/(2*dL));

```

```

    //Construcción de la matriz supradiagonal

```

```

    for i=1:nL

```



```

    SupraDiagonal(i)=Gm/(2*dL);
end
//Construcción de la matriz subdiagonal
for i=1:nL
    SubDiagonal(i)=-Gm/(2*dL);
end
//Matriz de coeficientes
Acof=sparse(diag(Diagonal)+diag(SupraDiagonal,+1)+diag(SubDiagonal,-1));

//Matriz términos independientes
for i=1:nL+1
    seedVec(i)=seed(L(i));
    nIniVec(i)=nIni(L(i),0);
end

I=(seedVec./tauns)+(1/dt).*nIniVec;
I(1)=seedVec(1)./tauns+(1/dt).*nIniVec(1)+Bm;

//Resolución del sistema
nSol=lusolve(Acof,I);
for i=1:nL+1
    if nSol(i)<0 then
        nSol(i)=0
    end
end
Soluciones(j,:)=nSol;
scf(1),clf(),plot(L,nSol)
xlabel("$L(mm)$","fontsize",4,"color","red");
ylabel("$n$","fontsize",4,"color","red");
title("Densidad de poblaci3n","color","red","fontsize",4);

//Función densidad de población*L^i (num/(m3*dL)) n*L^i
function func=nIte0(l, inventada)//Inventada sirve para cuadrar la programación, para que nIni tenga las
mismas variables que nIte0
    func=interp1(L,nSol,l,'spline')
endfunction

function func=nIte2(l)
    func=interp1(L,nSol.*L^2,l,'spline')
endfunction

function func=nIte3(l)
    func=interp1(L,nSol.*L^3,l,'spline')
endfunction

function func=seed2(l)
    func=interp1(L,seedVec.*L^2,l,'spline')
endfunction

function func=seed3(l)
    func=interp1(L,seedVec.*L^3,l,'spline')
endfunction

//Momentos de la distribución nIte
multe2=intsplin(L,nIte2(L));
multe3=intsplin(L,nIte3(L));

//Cálculo de G y B siguientes
At=multe2*ka;
Mt=multe3*kv*pc;
alfa=Alfa(Mt,At);
bbeta=Beta(Mt,At);
Gm=G(alfa);
Bm=RN1(bbeta)+RN2(Mt,alfa);
BmsecSol(j+1)=RN2(Mt,alfa);
GSol(j+1)=Gm;
BSol(j+1)=Bm;

```

```

BprimSol(j+1)=RN1(bbeta)
SSol(j+1)=bbeta;
mu2Sol(j+1)=muIte2;
mu3Sol(j+1)=muIte3;

//Extracción del L50
for i=1:nL+1
    nlistatotal(i)=nIte0(L(i)) //lista para poder integrar al completo
end
X=intsplin(L,nlistatotal); //Integral total, así se consigue que este referido a 1, X sería el número total de
partículas de la distribución, sería el momento 1.

function f5=Nacum(d)

    listaL=linspace(L0,d,50)

    for i=1:50
        nlista(i)=nIte0(listaL(i)) //lista para poder integrar con intsplin
    end

    f5=intsplin(listaL,nlista)/X //Definición propia de acumulado, integramos una parte de la DTP y la
dividimos por la integral total de la DTP.
endfunction

//lista para extraer la probabilidad
for i=2:nL+1 //Empezamos por i=2 porque para integrar se necesita el valor anterior de la lista, y si
utilizamos i=1 aparece un error en la programación
    Nacumlista(i)=Nacum(L(i))
end

function f6=Lprob(a)
    f6=interp1(Nacumlista,L,a)
endfunction

L50(j+1)=Lprob(0.5)*1000; //Tamaño medio (mm)

nIni=nIte0;

end
//Resultados Experimentales

texp=[0 2 4 6 8 10 14 18 20 22];
L50exp=[1.93810875 1.900948639 2.018341798 1.965171396 1.873206777 2.079155903 2.513509437 2.438590897
2.465754341 1.609979999];
function F100=L50spline(te)//Función Interpolación L50
    F100=interp1(t,L50,te,'spline')
endfunction
temp=1
for c=[0 2 4 6 8 10 14 18 20 22]
    L50list(temp)=L50spline(c);
    temp=temp+1;
end
result=abs(L50list-L50exp)
DESV(y)=sum(result)
end

//Ploteos
scf(2),clf(),plot(t,GSol)
xlabel("$t(h)$","fontsize",4,"color","red");
ylabel("$G(\frac{m}{h})$","fontsize",4,"color","red");
title("Crecimiento en función del tiempo","color","red","fontsize",4);

scf(3),clf(),plot(t,BSol)
xlabel("$t(h)$","fontsize",4,"color","red");
ylabel("$B(L)\frac{\text{número}}{m^3 \cdot h}$","fontsize",4,"color","red");
title("Nucleación en función del tiempo","color","red","fontsize",4);

```

```

scf(4),clf(),plot(t,BmsecSol)
xlabel("$t(h)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$\{Nucleaci\acute{o}n\quad secundaria(\frac{\text{número}}{m^3 \cdot h})\}$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Nucleación Secundaria en función del tiempo", "color", "red", "fontsize",4);

```

```

scf(5),clf(),plot(t,L50),plot(texp,L50exp,'r+')
xlabel("$t(h)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$L50(mm)$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Tamaño medio en función del tiempo", "color", "red", "fontsize",4);

```

//Ploteo de la siembra

```

function f2=Acumseed(L)
    f2=1-exp(-1*((L/lsd)^nsd))
endfunction

```

```

scf(6),clf(),plot(L,Acumseed)
xlabel("$L(m)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$\frac{o}{oN(L)<L}\{100\}$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Función Acumulada en Número de la siembra", "color", "red", "fontsize",4);

```

```

scf(7),clf(),plot(L,seed)
xlabel("$L(m)$", "fontsize",4, "color", "red");
ylabel("$n(L)$", "fontsize",4, "color", "red");
title("Distribución de valores esperados en número de la siembra ", "color", "red", "fontsize",4);

```

//Crecimiento y Nucleación Primaria Juntos

```

scf(8);clf();
subplot(211);
plot(t,GSol,'green');
ylabel("Crecimiento(m/h)", "color", "green")
a1 = gca();
subplot(212)
plot(t,BprimSol,'blue');
ylabel("$\{Nucleaci\acute{o}n\quad primaria(\frac{\text{número}}{m^3 \cdot h})\}$", "color", "blue")
a2 = gca();
a2.axes_visible = ["off", "on", "on"];
a2.y_location = "right";

a1.axes_bounds=[0 0 1 1];
a2.axes_bounds=[0 0 1 1];

a2.filled = "off";
title("Crecimiento y Nucleación Primária en función del tiempo(h)");

```