

Diss. ETH No 11304

INFLUENCE OF MIXING ON THE
PROPERTIES OF CRYSTALS FORMED
IN MIXING-SENSITIVE CHEMICAL
REACTIONS: A NUMERICAL ANALYSIS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Anja Pollei
Diplom-Chemiker
born April 21, 1966
citizen of Federal Republic of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. P. Rys, examiner
Prof. Dr. K. Hungerbühler, co-examiner

Zurich 1995

Abstract

The present thesis deals with the simulation of crystallization from solution with preceding chemical reaction. Special stress is put on the influence of mixing on the turnover and on the crystal size distribution (CSD). For this purpose the behaviour of a continuous stirred tank reactor (CSRT) and a plug flow reactor (PFR) are compared and the mixing, the chemical reaction and the crystallization in a laminar flow are simulated in two dimensions.

The problem requires the description of mixing for the reactor types chosen, in general of convection and diffusion coupled with conditions for inflow and outflow, of the chemical reaction between two well soluble substances and of the crystallization of the formed solute by nucleation and crystal growth. Mathematically these processes are formulated in balance equations stated for the reactants, the solute and for the crystalline substance. They are coupled with the kinetic models for chemical reaction and crystallization. The velocity field is considered to be constant in time and independent of the flow composition, and can be computed from the Navier-Stokes equation separate from the mass balances therefore. The chemical reaction is treated by a second-order rate expression. Different models are discussed for the kinetics of crystallization. Among them power laws representing the rates of nucleation and crystal growth as a function of the supersaturation is chosen for the computations. Energy balances have not to be included into the simulation, since the process heat is small enough.

The mixing behaviour is simulated by three different reactor types. The continuous stirred tank reactor is based on the assumption, that the substances fed are mixed with the reactor content immediately. Therefore no spatial concentration gradients occur and the solution in the outflow is of the same composition as the content of the reactor. Temporal gradients are relevant, since the initial period starting from an empty reactor up to the steady state processing is of interest. While the stirred tank reactor represents the limiting case of ideal mixing in a plug flow reactor no convective mixing occurs. If this reactor operates continuously the composition of the fluid is constant in time and does not vary along a cross section. Concentration gradients occur only in flow direction which makes it possible to use a one-dimensional steady state simulation. More detailed studies are possible for the two-dimensional model of a continuous reactor. This model couples the convection-diffusion equation with the expressions for reaction and crystallization kinetics. The resulting spatial resolution of the concentration fields and of the crystal size distribution allows conclusions for the optimization of the reactor geometry with respect to a desired product quality.

To codes, based on different numerical methods, have been used to solve the governing equations. 'Fluid' applies the finite volume method on a staggered grid. The Navier-Stokes equation is solved by means of the SIMPLER algorithm to obtain the steady velocity field. The balance equations for the concentrations and for the size distribution are solved in maximum two spatial coordinates and one internal coordinate (crystal size) using the QUICKEST algorithm in combination with the ULTIMATE limiter. This method has a low numerical dissipation and therefore it is suitable for the simulation of fields with large gradients. Since their steepness is limited by the grid resolution, moving concentration fronts still cannot be represented accurately enough with fixed grids in large compu-

tational domains. In that case the application of an adaptive moving grid method by the code 'Adms' has shown good results. It is developed for steady state calculations for one spatial and one internal coordinate and is extended with some restrictions to a second spatial coordinate. The velocity field is given analytically.

The influence of mixing on the chemical reaction and on the crystallization processes is conspicuous from the comparison of stirred tank reactor and plug flow reactor as well as from the two-dimensional computations. In a stirred tank reactor it is possible to stabilize a low supersaturation level, which strongly favours the crystal growth compared to the nucleation. A relation between the flow conditions and the spatial distribution of crystallization products is shown for the two-dimensional case. The relation between the rates of chemical reaction, nucleation and crystal growth determines the turnover of the reactor on the whole as well as the size distribution of the crystals formed. Since Nucleation and crystal growth are competing processes regarding the supersaturation the CSD depends strongly on the ratio of the rate constants of both processes. Representative examples are given for all reactor types investigated.

In the comparison of the both codes 'Adms' showed a better resolution of steep gradients. In addition the computational effort regarding CPU time and memory is much lower for the same accuracy in the case of the plug flow reactor, which enables the execution of this code on workstations. In contrast the code 'Fluid' is optimized for a vector computer and running on NEC/SX3. The increased effort in the usage of the 'Fluid' code is justified by the advantages resulting from its higher flexibility for two-dimensional flows.

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist die numerische Simulation der Kristallisation aus Lösungen mit vorgelagerter chemischer Reaktion. Besonderes Interesse gilt dabei dem Einfluß der Mischungsverhältnisse auf den Umsatz und auf die Kristallgrößenverteilung. Zu diesem Zweck werden die Verhältnisse in einem kontinuierlichen Rührkessel jenen im Strömungsrohr gegenübergestellt sowie Vermischung, chemische Reaktion und Kristallisation in einer laminaren Strömung zweidimensional simuliert.

Die Aufgabenstellung erfordert die Beschreibung von Mischungsvorgängen entsprechend des gewählten Reaktortyps, in allgemeinen von Konvektion und Diffusion gekoppelt mit geeigneten Einfluß- und Ausflußbedingungen, einer chemischen Reaktion zwischen zwei leicht löslichen Substanzen, sowie der Kristallisation des schwer löslichen Produkts über Keimbildung und Kristallwachstum. Zu diesem Zweck werden sowohl für die gelösten Substanzen als auch für das kristalline Produkt Bilanzgleichungen erstellt, welche mit kinetischen Modellen für die chemische Reaktion und die Kristallisation gekoppelt werden. Das Geschwindigkeitsfeld wird als zeitlich konstant und unabhängig von der Kristallisation betrachtet, und kann dadurch von den Massenbilanzen entkoppelt aus der Navier-Stokes Gleichung berechnet werden. Die chemische Reaktion wird durch ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben. Für die Kristallisationskinetik sind verschiedene Ansätze diskutiert, wobei für die Rechnungen nur die Abhängigkeit der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung berücksichtigt wurde. Die Prozeßwärme ist genügend klein, so daß die Energiebilanzen nicht in die Simulation einbezogen werden mußten.

Es werden drei Reaktortypen untersucht, die sich in ihrem Mischungsverhalten stark unterscheiden. Das Modell des kontinuierlichen Rührkessels setzt voraus, daß die zugeführten Substanzen sofort vollständig mit dem Reaktorinhalt gemischt werden in dem dann keine räumlichen Konzentrationsgradienten auftreten. Die abfließende Lösung hat die selbe Zusammensetzung wie der Reaktorinhalt. Da im wesentlichen die Anlaufphase des Reaktors bis zur Einstellung eines stationären Zustands interessiert, sind zeitliche Gradienten relevant. Im Gegensatz zur maximalen Durchmischung im Rührkessels tritt bei der Pfropfenströmung im Strömungsrohr keine konvektive Rückvermischung auf. Bei der betrachteten kontinuierlichen Arbeitsweise ist die Zusammensetzung der Lösung zeitlich konstant und variiert nicht über den Rohrquerschnitt, allerdings treten Gradienten in Strömungsrichtung auf. Dies erlaubt eine eindimensionale stationäre Simulation. Eine allgemeinere Betrachtung wird durch das zweidimensionale Modell eines Durchflußreaktors möglich. Hierbei werden für eine gegebene Geometrie die konvektiven und diffusiven Massenströme bestimmt und mit den kinetischen Modellen gekoppelt. Es resultiert eine räumliche Auflösung der Konzentrationsfelder sowie des Kristallgrößenspektrums, die Schlüsse für die Optimierung der Geometrie hinsichtlich einer gewünschten Produktqualität ermöglicht.

Für die Lösung der Gleichungssysteme wurden zwei Codes verwendet, die auf verschiedenartigen numerischen Verfahren basieren. 'Fluid' löst die Gleichungen mit Hilfe der Finiten Volumen Methode auf einem gestaffelten Netz. Dabei wird für die Berechnung des stationären Geschwindigkeitsfelds die Navier-Stokes Gleichung mit Hilfe des SIMPLER Algorithmus gelöst. Für die Konzentrationsberechnungen sowie für die Bestimmung der

Kristallgrößenspektren kommt das QUICKEST Schema mit ULTIMATE Flußkorrektur zur Anwendung. Der Code 'Adms' verwendet zur Lösung der stationären Bilanzgleichungen ein Finite Differenzen Verfahren mit adaptiver Gitterverschiebung. Das Geschwindigkeitsfeld wird analytisch vorgegeben.

Der Einfluß der Vermischung auf die Folgeprozesse Chemische Reaktion und Kristallisation wird sowohl in der Gegenüberstellung von Rührkessel und Strömungsrohr als auch in den zweidimensionalen Rechnungen deutlich. Im Rührkessel ist die Stabilisierung einer niedrigen Übersättigung möglich, welche für die verwendete kinetischen Parameter das Kristallwachstum gegenüber der Keimbildung begünstigt. Im zweidimensionalen Modell wird ein Zusammenhang zwischen Strömungsbedingungen und der räumlicher Verteilung der Kristallisationsprodukte gezeigt. Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der chemischen Reaktion, der Keimbildung und des Kristallwachstums bestimmt sowohl den gesamten Umsatz eines Reaktors als auch das Größenspektrum der gebildeten Kristalle. Da Keimbildung und Kristallwachstum konkurrierende Prozesse sind, die unter Verbrauch der gelösten Substanz ablaufen, ist bei allen untersuchten Reaktortypen das Kristallgrößenspektrum stark vom Verhältnis der kinetischen Konstanten beider Prozesse abhängig. Illustrative Beispiele dazu sind für alle genannten Reaktortypen angegeben.

Ein Vergleich der beiden numerischen Methoden in Anwendung auf die stationäre Pfropfenströmung zeigt, daß mit Hilfe des in 'Adms' verwendeten Verfahrens eine verbesserte Auflösung steiler Gradienten erreicht werden kann. Darüber hinaus ist der rechentechnische Aufwand (Speicherbedarf und CPU-Zeit) bei gleicher Rechengenauigkeit wesentlich geringer, so daß die Rechnungen mit diesem Code in einer vertretbaren Zeit auf Workstations durchgeführt werden können. Im Gegensatz dazu erfordert der Code 'Fluid' einen Vektorrechner und ist dafür optimiert. Für zweidimensionale Strömungen rechtfertigen die Vorteile, die aus der größeren Flexibilität des 'Fluid'-Codes resultieren, den erhöhten Aufwand für dessen Anwendung.