

**PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN POR
LOTES Y ANÁLISIS DE SU DINÁMICA DE ENFRIAMIENTO**

ASTRID JULIANA RINCÓN LASPRILLA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN POR
LOTES Y ANÁLISIS DE SU DINÁMICA DE ENFRIAMIENTO**

ASTRID JULIANA RINCÓN LASPRILLA

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniera Química

Orientador:

Dr. RUBENS MACIEL FILHO

Co-orientadora:

Dra. CALIANE BASTOS BORBA COSTA

Lectora:

Prof. Sonia Azucena Giraldo Duarte

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

*A DIOS, POR DARMÉ LA VIDA, LA SABIDURÍA PARA ESCOGER SIEMPRE EL CAMINO
CORRECTO, Y LA COMPAÑÍA DE PERSONAS TAN ESPECIALES.*

*A MIS PADRES, PORQUE GRACIAS A SU AMOR, EJEMPLO Y CONFIANZA HE LOGRADO
ALCANZAR TODAS LAS METAS QUE ME HE PROPUESTO.*

A MIS HERMANOS POR EL APOYO INCONDICIONAL

ASTRID JULIANA RINCÓN LASPILLA

AGRADECIMIENTOS

A mis padres George y Aurora, por su amor, confianza y deseo de buscar para mi siempre lo mejor.

A mis hermanos Leidy Carolina y Jorge Mario, por la compañía y amistad que siempre están dispuestos a brindarme.

A Guillermo Andrés, por todo el amor y apoyo, por estar siempre en los malos y buenos momentos, y por el desarrollo personal que juntos hemos logrado.

Al profesor Rubens Maciel Filho por darme la oportunidad de hacer parte de su grupo de investigación.

A la Ingeniera química Dra Caliane Bastos Borba Costa, por el apoyo, amistad y la orientación profesional.

A la profesora Sonia Giraldo Duarte, por la confianza, el aprecio y la ayuda para hacer de este, un mejor trabajo.

A la Universidad Industrial de Santander por el desarrollo profesional y personal que logré alcanzar en los años que estuve en ella.

Y a todos aquellos que me han ayudado a culminar con éxito mi carrera profesional como ingeniera química.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 GENERALIDADES	3
1.2. MECANISMOS DE CRISTALIZACIÓN	4
1.3 CRISTALIZACIÓN POR LOTES	5
1.4 CRISTAIZACIÓN POR ENFRIAMIENTO	6
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	8
2.1 ESTUDIO TEÓRICO Y COMPUTACIONAL DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN	9
2.2 MONTAJE FINAL Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN	9
2.2.1 Finalización del montaje	10
2.2.2 Instalación de los servicios industriales	10
2.2.3 Calibración de las bombas de flujo	11

2.2.4	Estudio de la respuesta de enfriamiento de la planta piloto	11
2.2.5	Obtención de perfiles de enfriamiento de la planta	11
2.2.6	Cálculo del coeficiente global de transferencia de calor	11
2.2.7	Análisis de la dinámica de enfriamiento	12
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	13
3.1	DESARROLLO DE SIMULACIONES DE CRISTALIZACIÓN	13
3.2.	MONTAJE FINAL Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO	15
3.2.1	Montaje final e instalación de los servicios	15
3.2.2	Calibración de los sistemas de flujo	15
3.3	ANÁLISIS DE LA RESPUESTA DE ENFRIAMIENTO	16
3.3.1	Primeros ensayos de enfriamiento	16
3.3.2	Determinación del modelo y parámetros de transferencia de calor	18
3.3.3	Simulación de la planta piloto en SimCris	22
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	24
	BIBLIOGRAFÍA	25
	ANEXOS	28

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Resultados de la cristalización de ácido adípico para diferentes temperaturas iniciales	13
Tabla 2. Resultados de cristalización de ácido adípico a diferentes temperaturas de enfriamiento	14
Tabla 3. Análisis del funcionamiento de la planta piloto	15
Tabla 4. Valores de U promedios para cada caso de enfriamiento	20
Tabla 5. Datos de la simulación de cristalización de ácido adípico en diferentes modos de operación	23

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama de bloques de la metodología del proyecto	8
Figura 2. Diagrama de flujo de la planta piloto	10
Figura 3. Distribución de cristales al final del lote para diferentes temperaturas de enfriamiento	14
Figura 4. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=12^{\circ}\text{C}$, sin agitación	16
Figura 5. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=12^{\circ}\text{C}$, con agitación	16
Figura 6. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$, sin agitación	16
Figura 7. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$, con agitación	16
Figura 8. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=8^{\circ}\text{C}$, sin agitación	17
Figura 9. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=8^{\circ}\text{C}$, con agitación	17
Figura 10. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=6^{\circ}\text{C}$, sin agitación	17
Figura 11. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=6^{\circ}\text{C}$, con agitación	17
Figura 12. Curva de enfriamiento adiabático con agitación, $T_{enf}=12^{\circ}\text{C}$	18
Figura 13. Curva de enfriamiento adiabático con agitación, $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$	18
Figura 14. Curva de enfriamiento adiabático con agitación, $T_{enf}=8^{\circ}\text{C}$	19
Figura 15. Curva de enfriamiento adiabático con agitación, $T_{enf}=6^{\circ}\text{C}$	19
Figura 16. Temperaturas experimental y calculada para el enfriamiento a 12°C (285,15 K)	20
Figura 17. Temperaturas experimental y calculara para el enfriamiento a 10°C (283,15 K)	20
Figura 18. Temperaturas experimental y calculara para el enfriamiento a 8°C (285,15 K)	21
Figura 19. Temperaturas experimental y calculara para el enfriamiento a 6°C (283,15 K)	21
Figura 20. Perfil de enfriamiento desde 73°C a 10°C	22

Figura 21. Temperaturas experimental y calculara para el enfriamiento de 73°C a 10°C	22
Figura 22. Masa de cristales en cada clase granulométrica al final del lote para cada caso de enfriamiento	23

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Materiales y equipos utilizados: descripción planta piloto para cristalización en lotes por enfriamiento	28
Anexo B. Datos experimentales	33
Anexo C. Programa de cristalización SIMCRIS	46
Anexo D. Aspectos fundamentales en cristalización	52

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de intercambio de calor (m^2)
C	Calor específico del fluido dentro del tanque ($J/kg \cdot K$)
M	Masa del fluido dentro del tanque (Kg)
T_{enf}	Temperatura de enfriamiento (K)
T_{insIn}	Temperatura dentro del tanque al inicio del lote (K)
T_{fsIn}	Temperatura dentro del tanque al final del lote (K)
U	Coefficiente global de transferencia de calor ($J/s \cdot m^2 \cdot K$)
$\%W$	Porcentaje de trabajo del equipo de alimentación
γ	Tensión superficial
θ	Tiempo de duración del lote (s)

RESUMEN

TÍTULO: PUESTA EN MARCHA DE UNA PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN POR LOTES Y ANÁLISIS DE SU DINÁMICA DE ENFRIAMIENTO*

AUTOR: Astrid Juliana Rincón Lasprilla**

PALABRAS CLAVES: Planta piloto, cristalización por enfriamiento, respuesta dinámica de enfriamiento.

DESCRIPCIÓN: la cristalización es una importante operación unitaria utilizada en una gran variedad de industrias y procesos. Esta técnica de separación, posibilita el control del tamaño, forma, pureza y rendimiento de las partículas producidas, las cuales son caracterizadas especialmente por su distribución del tamaño de cristal (DTC). Estas propiedades dependen de la sobresaturación, la cual, en cristalización por enfriamiento es alcanzada según la tasa de enfriamiento impuesta durante el proceso. El modo y las condiciones de operación de un cristalizador influyen en las características finales del producto. Entender el comportamiento dinámico de un cristalizador permite desarrollar estrategias de control que posibiliten mantener las condiciones de operación necesarias, para obtener el producto con las propiedades deseadas.

Este estudio presenta la puesta en marcha de una planta piloto de cristalización, adquirida recientemente por el Laboratorio de Optimización, Procesos y Control Avanzado, LOPCA, de la Universidad de Campinas en Brasil, y el estudio de su dinámica de enfriamiento; además de un análisis computacional de algunas variables de operación, como temperatura de enfriamiento, y su efecto sobre las características del producto, específicamente, la distribución de tamaño de cristal.

El trabajo se dividió en tres partes: el estudio computacional del proceso de cristalización, donde se analizó la influencia de la temperatura inicial de la solución y la temperatura de enfriamiento sobre la distribución de tamaño de cristal, por medio de simulaciones en Simcris, un software diseñado para cristalización por enfriamiento por lotes; la puesta en marcha de la planta piloto de cristalización; y el análisis de la respuesta dinámica de enfriamiento del reactor a diferentes temperaturas impuestas a la chaqueta, donde se obtuvieron perfiles de enfriamiento de la planta, que se utilizaron para obtener el modelo que describe la dinámica de enfriamiento del cristalizador.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Rubens Maciel Filho. PhD

ABSTRACT

TITLE: BATCH CRYSTALLIZATION PILOT PLAN SET-UP AND ANALISYS OF ITS COOLING DYNAMIC*

AUTOR: Astrid Juliana Rincón Lasprilla **

KEY WORDS: Cooling crystallization, Pilot Plant, Cooling Profile, Dynamic Cooling Response.

DESCRIPTION: Crystallization is an important unit operation used in a wide variety of processes and industries. This separation technique makes it possible to control size, shape, purity and yield of the particles produced, which are specially characterized by the crystal size distribution (CSD). These properties depend on the supersaturation, which is achieved according to the cooling rate in a cooling crystallization process. How a crystallizer is operated influences the end-product features and understanding the dynamics of a crystallizer allows to develop control strategies and thus implement the necessary conditions in order to obtain the desired crystal products.

In this work, the pilot plant set-up and analysis of the cooling dynamics of a crystallization pilot plant recently purchased by the Optimization, Process and Advanced Control Laboratory at the University of Campinas (Brazil) were performed. Moreover, a computational analysis of some operation variables such as cooling temperature and its effect on the crystal size distribution was included.

The methodology was divided into three parts: the computational study of the crystallization process, in which the influence of the initial solution and cooling temperatures on the crystal size distribution were analyzed by using a specially designed software for batch cooling crystallization, Simcris; the pilot plant set-up; and the analysis of the crystallizer cooling dynamic response to different jacket cooling temperatures which made it possible to obtain the cooling profiles of the pilot plant and develop the mathematic model that represents the crystallizer cooling dynamics.

*Degree Work

**Physical-Chemical Faculty. Chemical Engineering Department.
Director: Prof. Rubens Maciel Filho. PhD.

INTRODUCCIÓN

Debido a la gran cantidad de productos particulados que se requieren actualmente en el mercado y a la alta calidad y especificaciones que deben cumplir, el control y optimización de procesos de cristalización está siendo objeto importante de investigación, encaminando esfuerzos a aplicaciones industriales.

La cristalización es una de las operaciones más utilizadas a nivel industrial, y aunque no es una técnica reciente, su investigación se está haciendo cada vez más significativa, debido a la importancia de sus aplicaciones, las cuales abarcan cerca de un 70% de los sólidos cristalinos producidos en la industria (Bermingham et al., 2001), desde materiales básicos y productos intermedios, producidos en todas las proporciones, hasta fármacos, químicos finos, y productos con propiedades especiales producidos en menor escala. Esto, sumando al incremento del uso de la cristalización en áreas de rápida expansión como biotecnología, procesamiento de minerales, tratamiento de agua residual, reducción de la polución, almacenamiento de energía, construcción de nuevos materiales y químicos electrónicos, impulsan el desarrollo de productos con propiedades específicas como tamaño y forma que dependen de las características del cristal, por lo cual, la meta en la investigación en este campo, es desarrollar teorías y técnicas, para controlar el tamaño, la distribución y la pureza de los cristales.

La utilización de ésta técnica en la industria farmacéutica y de química fina, ha promovido el desarrollo de la operación, optimización y diseño del proceso por lotes, y el enfriamiento como mecanismo para alcanzar la sobresaturación, área en la cual, se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar modelos que predigan los mecanismos de nucleación y crecimiento (Haiyan Qu et al, 2004; S. Ouiazzane et al, 2007; Kati Pöllänen et al, 2006) responsables de la cristalización, el desafío está en obtener datos cinéticos y medidas reales de

dichos mecanismos, las cuales deben ser lo más cercano posible a la realidad de la industria.

El Laboratorio de Optimización, Procesos y Control Avanzado, LOPCA, ha adquirido una planta piloto de cristalización en el segundo semestre del 2008, la cual está aun bajo arreglos de funcionamiento, instrumentación y control. Esta planta fue diseñada multipropósito, y con un tamaño y dimensiones adecuadas, para reproducir experimentos de igual manera como se harían en la industria.

El presente proyecto se desarrolló en tres partes, la primera consistió en el estudio teórico y computacional del proceso de cristalización necesario para comprender la importancia de la realización de la planta piloto. Esto incluyó una revisión de la literatura en el área de cristalización y el uso de Simcris, un software pre-existente diseñado por COSTA Y MACIEL (2003) para la simulación de procesos de cristalización por enfriamiento en lotes, con el cual se analizó el proceso desde el punto de vista computacional, y se afianzaron conocimientos adquiridos en el tema. En la segunda parte se realizó el seguimiento del montaje final y la puesta en marcha de la planta piloto, por medio del cual se adquirieron los conocimientos para la operación de la misma y sus alcances. En la tercera y última parte se estudió el funcionamiento de la planta, donde se realizó el análisis de la respuesta dinámica de enfriamiento del reactor a diferentes temperaturas impuestas a la chaqueta, información necesaria para el diseño de experimentos de los procesos que con ella se pretendan estudiar.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 GENERALIDADES

La cristalización es una importante operación unitaria utilizada en una gran variedad de industrias y procesos. De forma general, es empleada como proceso de separación y, aunque el mayor propósito de la cristalización es la purificación de sustancias, en la práctica, incluye también el diseño de materiales con un número infinito de especificaciones de producto, como forma, distribución de tamaño de partícula y morfología, y diferentes aplicaciones (Myerson y Toyokura, 1990).

Cristalización, es la conversión de una o varias sustancias de una fase homogénea (gas, líquido) o de un estado sólido amorfo, a un estado cristalino (Jones and Rigopoulos, 2005). Es una transición de fase de primer orden, lo cual implica que (Birmingham et al., 2001):

- En el punto de transición, la fase sólida y la fase líquida están en equilibrio.
- Una fase líquida insaturada o sobresaturada puede ser creada por un cambio en la concentración, la temperatura o la presión.
- Las dos fases están separadas por una superficie cristalina, con una tensión superficial $\gamma > 0$.

La cristalización consiste en la formación de núcleos y su posterior crecimiento a cristales, lo cual ocurre únicamente si la barrera causada por la tensión superficial es superada debido a la creación de una sobresaturación, esta es considerada la fuerza motriz en el proceso y es determinante con respecto a las propiedades

finales del cristal. Una ampliación mas detallada de estos conceptos se encuentra en le Anexo D.

Según Mersman, 2001, el diseño de cristalizadores no ha sido logrado desde los principios básicos de cristalización por una razón simple: una variedad de diferentes procesos complejos ocurren en los cristalizadores, como nucleación, crecimiento de cristales, quiebra y aglomeración de cristales, dinámica de fluidos y transferencia de masa y calor. Algunos de esos procesos no han sido aun bien entendidos, y el diseño y operación de procesos en la industria requiere de un mayor conocimiento de los mismos. La forma en que un reactor es diseñado y operado influye en los mecanismos cinéticos de cristalización y por tanto, en la calidad y las propiedades del producto final. Abbas y Romagnoli, 2006, resaltan la importancia de entender el comportamiento de cristalizadores para desarrollar estrategias de control y optimización que lleven a la obtención del producto deseado.

1.2 MECANISMOS DE CRISTALIZACIÓN

Los cristalizadores son clasificados de acuerdo con el método por el cual la sobresaturación es alcanzada: por enfriamiento, evaporación, vacío, uso de antisolventes o reacción. Cuando la solubilidad del material disminuye con la disminución de la temperatura, el enfriamiento es la manera más utilizada para alcanzar la sobresaturación. La evaporación es la segunda forma más utilizada y es indicada cuando la solubilidad no es tan dependiente de la temperatura (Costa. C, 2003). Para sustancias poco solubles la saturación puede ser inducida por uso de anti-solventes, es decir, agregando un segundo solvente, el cual es miscible con el primero, pero no tiene poder de solvencia sobre el soluto; o con el uso de reactivos (precipitación), que reaccionen con el solvente sin causar ningún efecto sobre el soluto (Bermingham et al., 2001).

1.3 CRISTALIZACIÓN POR LOTES

Debido a la gran cantidad de productos cristalinos obtenidos en pequeñas y medianas cantidades, los cristalizadores en lotes o cochadas son muchas veces más utilizados en la industria que los continuos (Mersmann, 2001). Operaciones en cochada ofrecen ventajas considerables tales como simplicidad del equipo, lo que requiere menor capital de inversión, minimización de la incrustación, facilidad en la limpieza después de cada lote y flexibilidad, necesaria cuando son muchos los pasos a ejecutar con cambios en las fórmulas de fabricación (Tavare, 1995). Es por esto que este tipo de cristalización es preferida en la industria farmacéutica, química fina, y en general, para la producción de cristales con especiales condiciones de producto.

La cristalización por lotes es ampliamente utilizada para investigación debido a su simpleza, a la fácil generación de datos experimentales y su adecuado ajuste a procesos en continuo (Ouiazzane et al, 2088). Datos cinéticos como tasas de nucleación y crecimiento pueden ser obtenidas en experimentos por cochadas, los cuales son menos costosos y consumen menos tiempo, y esos datos pueden ser utilizados para el diseño y operación de diferentes tipos de cristalizadores de ambos tipos, continuos y por lotes (Mesrmann, 2001). El problema está en su reproducción y escalamiento a nivel industrial debido a la complejidad del proceso; de esta forma, la meta en ingeniería es desarrollar metodologías para integrar las escalas, en donde surge la necesidad de coleccionar cuidadosa y eficientemente, datos básicos experimentales reales que permitan desarrollar un control óptimo, además de discriminar entre teorías, informar y valorar modelos de procesos y hasta descubrir lo inesperado (Jones et al, 2005).

1.4 CRISTALIZACIÓN POR ENFRIAMIENTO

Un paso de cristalización es una oportunidad única para controlar el tamaño, forma, pureza y rendimiento de las partículas producidas, dando la posibilidad de diseñar productos con el tamaño de partícula adecuado para conseguir unas propiedades deseadas (Mettler Toledo, 2005). Es bien sabido que la forma de los cristales y la distribución de tamaño de cristal (DTC) depende de la sobresaturación, la cual es la fuerza motriz en este fenómeno, y en cristalización por enfriamiento es alcanzada a través del enfriamiento de la solución. El perfil de enfriamiento es un ítem dominante en términos operacionales; la tasa de enfriamiento durante el lote determina el valor de la sobresaturación alcanzada, que caracteriza la magnitud de los mecanismos cinéticos (Costa and Maciel, 2005). Este perfil va a depender del modo de operación, el cual a su vez, va a obedecer a los parámetros del sistema y a las condiciones de operación del proceso que posibilite el equipamiento.

En un proceso natural de enfriamiento, el contenido del cristizador es enfriado a una temperatura de enfriamiento constante, resultando en una caída exponencial en la temperatura con el tiempo. Usualmente, la entrada de enfriamiento es a temperatura constante y la diferencia con la salida es muy pequeña. Como consecuencia de esto, el perfil de sobresaturación pasa a través de un pico alto al inicio del lote resultando en una baja calidad de producto. En la práctica muchos cristalizadores industriales son operados en esta forma debido a su simpleza operacional y menor costo. (Tavare, 1995).

En el caso de tasa de enfriamiento constante, la tasa de tiempo del cambio de temperatura es mantenida constante por manipulación de la temperatura del líquido de enfriamiento para mantener constante el nivel de calor removido. Ayerst y Phillips (1969) (citado en Tavare, 1995), estudiaron este proceso

experimentalmente para el sistema perclorato-agua y mostraron que este modo de operación es análogo a la operación de enfriamiento natural.

Para obtener un producto de buena calidad, de tamaño de partícula uniforme el cristalizador debe ser operado bajo condiciones de control que posibiliten mantener un nivel constante de sobresaturación y en lo posible, dentro de la región metaestable, siendo lo ideal, un control sobre el enfriamiento que ajustado al tamaño óptimo de partícula.

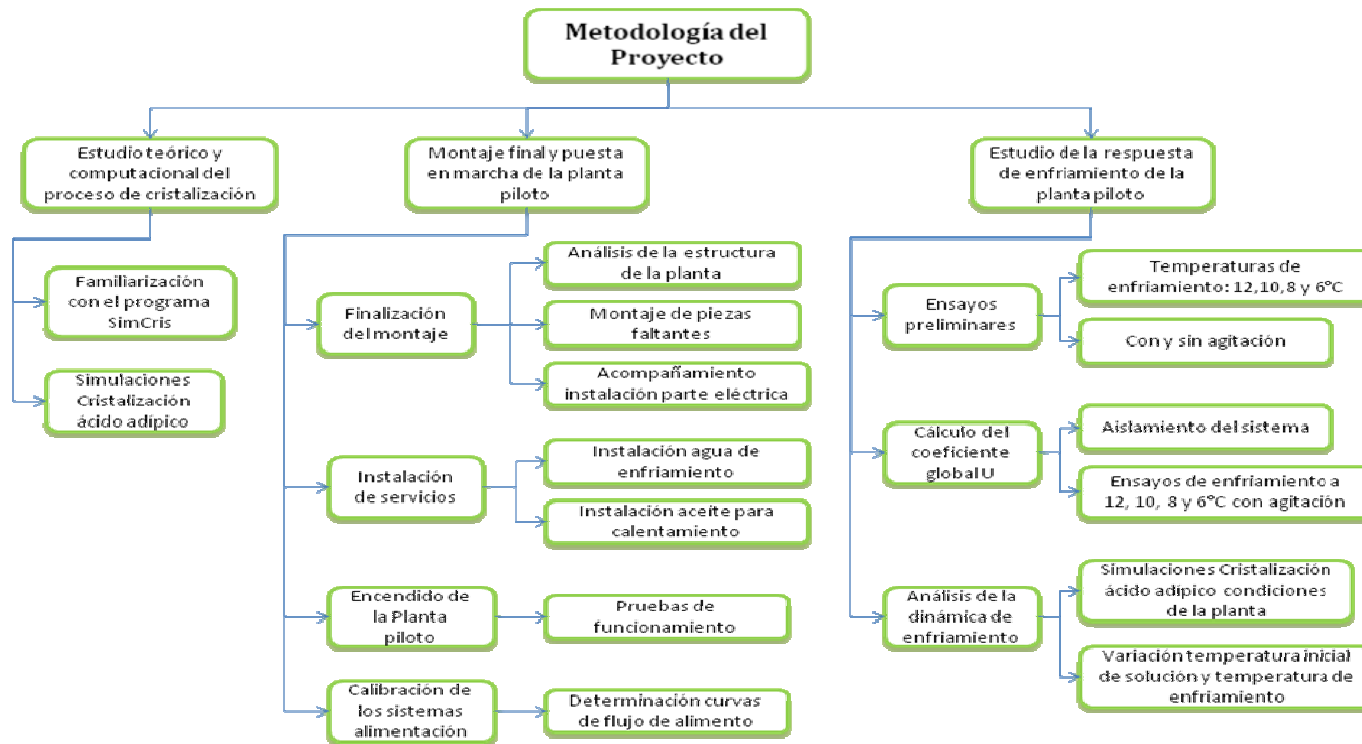
Según Wibowo, 2006, el diseño de procesos de cristalización a menudo se basa en datos no precisos de saturación, sobresaturación e información inadecuada de los compuestos involucrados en el sistema, lo que supone un estudio experimental extenso. Por esta razón muchos estudios de optimización en cristalización en lotes por enfriamiento son enfocados a encontrar el perfil de enfriamiento óptimo para mejorar el desarrollo del proceso (Mohameed et al, 2003). Para Abbas y Romagnoli, 2007, entender el comportamiento dinámico de un cristalizador permite desarrollar esquemas de control ajustados a los datos obtenidos de la experimentación y de esta forma perfeccionar las condiciones de operación.

La medición en línea de la sobresaturación y la DTC es muy importante para el control y optimización de cristalizaciones en lotes por enfriamiento, lo que impulsó a investigadores como Qu et al, 2004, a realizar este tipo de estudios. El futuro del control en cristalización es la estimación de parámetros que permitan el desarrollo y corrección de esquemas con alto nivel de control no lineal (Myerson, 1990).

2. METODOLOGÍA DEL PROYETO

La Figura 1 presenta el diagrama de la metodología utilizada para llevar a cabo el presente proyecto.

Figura 1. Diagrama de bloques de la metodología del proyecto



2.1 ESTUDIO DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN

Inicialmente fue realizada una revisión bibliográfica en el área de cristalización para entender mejor el contexto del proyecto; siendo de gran importancia el soporte en investigaciones desarrolladas en años anteriores en el LOPCA que permitieron familiarizarse con las particularidades de esta operación.

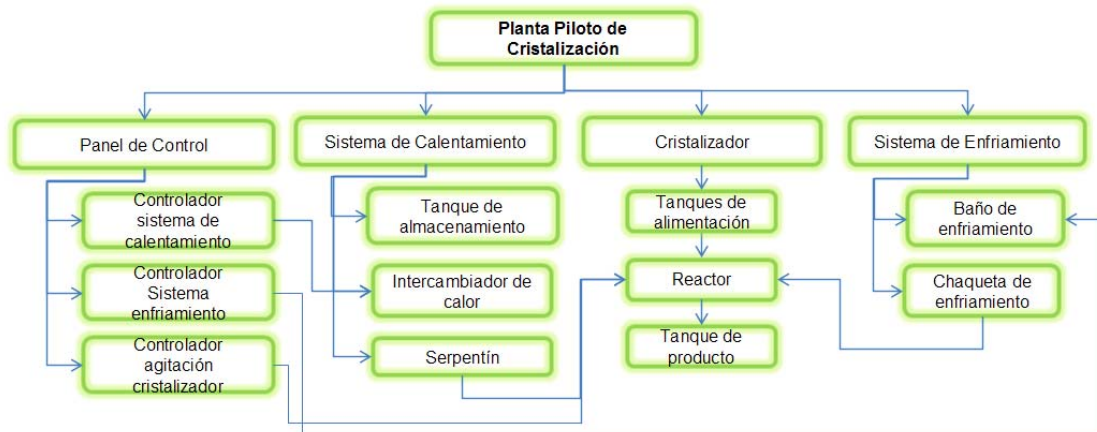
Posteriormente, se efectuó un estudio computacional del proceso, en Simcris, un software desarrollado por Costa y Maciel (2003), que simula procesos de cristalización en lotes por enfriamiento. Se realizaron simulaciones analizando el efecto de la temperatura sobre el proceso. Todas las simulaciones fueron realizadas para el sistema ácido adípico-agua, con datos de trabajos anteriores realizados en el LOPCA.

2.2 MONTAJE FINAL Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN

La planta piloto de cristalización objeto de este estudio, fue adquirida por el LOPCA de la Universidad Estadual de Campinas, UNICAMP, en el segundo semestre del 2008. Este equipo consta de un reactor de cristalización y dos tanques de alimentación, cada uno con sistema de agitación, un tanque de recolección del producto, un sistema de calentamiento con resistencia térmica y un baño de enfriamiento, que posibilitan el uso de diferentes tasas de enfriamiento durante el proceso. Cuenta también, con un panel de control y controladores de flujo y temperatura.

La Figura 2 corresponde a un diagrama de flujo de la planta piloto.

Figura 2. Diagrama de la Planta Piloto del LOPCA.



Se realizó la puesta en marcha de la planta piloto mediante las siguientes acciones:

2.2.1 Finalización del montaje. Se realizó un análisis de la estructura de la planta piloto para determinar que piezas o dispositivos necesitaba para ponerla en funcionamiento. Después de su consecución se procedió a su instalación.

2.2.2 Instalación de los servicios industriales. Como segundo paso, se realizó la instalación de los servicios. La instalación de la parte eléctrica, fue acompañada por un técnico que realizó la conexión de los motores de los agitadores y de las bombas, el montaje e instalación del panel de control y su conexión a la red eléctrica, con lo cual se adquirió el conocimiento para el manejo de la planta piloto, encendido, apagado y uso de los controladores. Posterior a esto se realizó la instalación de los fluidos de enfriamiento y calentamiento, los cuales fueron agua y aceite para motor respectivamente.

Después de concluidos los arreglos mencionados, se procedió a encender la planta piloto y probar que todo funcionase de forma correcta.

2.2.3 Calibración de las bombas de flujo. Terminadas las pruebas de funcionamiento, se realizó la calibración de las bombas de flujo de los tanques alimentadores al cristalizador. Esto se hizo midiendo en repetidas ocasiones, el tiempo que cada sistema de flujo demoraba en vaciar un determinado volumen de agua dentro del tanque principal.

2.2.4 Estudio de la respuesta de enfriamiento de la planta piloto. Para esta parte del proyecto se realizaron varias corridas sólo con agua como fluido a enfriar, con un volumen de 12 L, a diferentes temperaturas de enfriamiento impuestas a la chaqueta monitoreando la temperatura dentro del cristalizador.

2.2.5 Obtención de perfiles de enfriamiento de la planta. Se llevaron a cabo procesos de enfriamiento desde temperatura ambiente, hasta temperaturas de 12, 10, 8, 6 y 4°C dadas por el baño de la planta midiendo la temperatura de dentro, en intervalos de 5 minutos y evaluando el proceso con y sin agitación.

2.2.6 Cálculo del coeficiente global de transferencia de calor. Posteriormente se realizó un aislamiento al cristalizador, para evaluar la respuesta de enfriamiento a estas condiciones. Esto se hizo colocando una espuma de unos 4cm de espesor alrededor del tanque y en las tuberías que llevan el fluido de enfriamiento. Se efectuaron entonces otras corridas a las mismas condiciones de enfriamiento que las primeras, monitoreando además de la temperatura del cristalizador, la temperatura de salida de la chaqueta. En el último ensayo se varió la temperatura inicial del agua dentro del cristalizador, la cual se llevó a un poco más de 70°C para ser enfriada a 10°C. Los datos de los perfiles de enfriamiento obtenidos experimentalmente fueron tabulados en Excel para ser ajustados en un modelo con el cual se determinó el valor del coeficiente global de transferencia de calor del sistema.

2.2.7 Análisis de la dinámica de enfriamiento. Se hizo una simulación en Simcris del proceso de cristalización del ácido adípico con temperatura de enfriamiento de 10°C, temperatura inicial de la solución 70°C y las condiciones operacionales de la planta, con variación del modo de enfriamiento.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 DESARROLLO DE SIMULACIONES DE CRISTALIZACIÓN

De las simulaciones realizadas para la familiarización con el software se obtuvieron los datos analizados en las Tablas 1 y 2 y la Figura 3.

Tabla 1. Resultados de la cristalización de ácido adípico para diferentes temperaturas iniciales

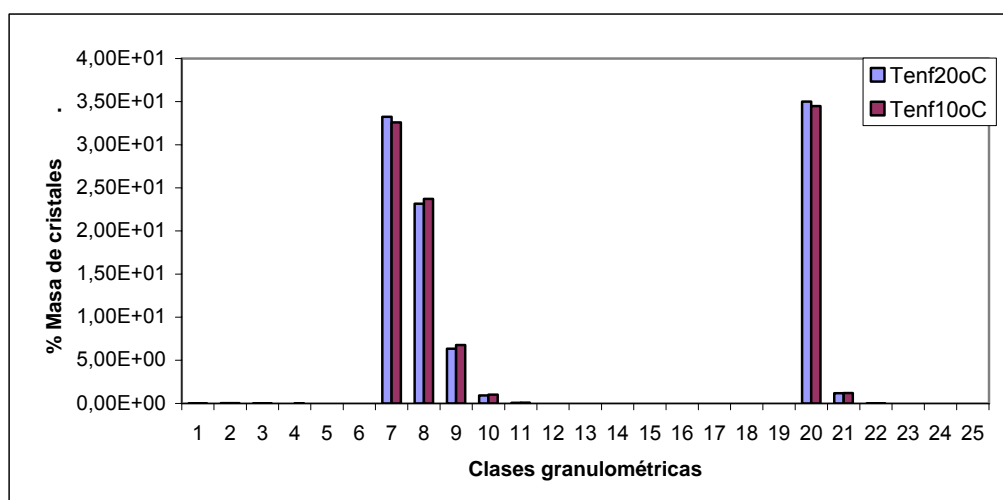
Parámetro	Temperatura inicial de la solución: 80°C	Temperatura inicial de la solución: 60°C
Masa inicial presente en solución (kg)	0.658E-01	0.658E-01
Masa de cristales semilla (kg)	0.132E+00	0.132E+00
Masa obtenida al final del lote (kg)	0.188E+00	0.188E+00
Número total de moles cristalizadas	0.128E+01	0.128E+01
Tamaño de partícula principal (m)	0.258E-04	0.259E-04
Desviación estándar del tamaño de partícula (m)	0.117E-04	0.116E-04
Coefficiente de Variación (%)	0.454E+02	0.450E+02

Los datos de la Tabla 1 muestran que la temperatura inicial de la solución no presenta un efecto marcado sobre las características de los cristales producidos en un proceso a las mismas condiciones iniciales de concentración. Esto se debe, a que sin importar en donde empiece, el sistema sigue un perfil de enfriamiento dado, variando la concentración, conforme cambia la temperatura, por tanto los resultados van a ser muy similares, o con alguna diferencia mínima en la forma, el tamaño y/o la distribución de los cristales.

Tabla 2. Resultados de cristalización de ácido adípico a diferentes temperaturas de enfriamiento

Parámetro	Temperatura de enfriamiento 20° (293,15 K)	Temperatura de enfriamiento 10° (283,15 K)
Masa inicial presente en solución (kg)	0.658E-01	0.658E-01
Masa de cristales semilla (kg)	0.132E+00	0.132E+00
Masa obtenida al final del lote (kg)	0.190E+00	0.192E+00
Número total de moles cristalizadas	0.130E+01	0.132E+01
Tamaño de partícula principal (m)	0.256E-04	0.256E-04
Desviación estándar del tamaño de partícula (m)	0.119E-04	0.120E-04
Coefficiente de Variación (%)	0.463E+02	0.466E+02

Figura 3. Distribución de cristales al final del lote para diferente temperaturas de enfriamiento



Con el análisis de los datos obtenidos para temperaturas de enfriamiento diferentes, se puede decir que esta influye tanto en el tamaño de los cristales y su distribución como en la cantidad de producto total obtenido. Esto se debe a que al modificar la temperatura de enfriamiento, el sistema avanza un poco más o un poco menos en el perfil de enfriamiento dependiendo de caso, lo que conlleva a una producción mayor o menor de cristales, con cambio en la distribución de tamaño de cristal, al variar la cantidad de cristales producidos.

3.2 MONTAJE FINAL Y PUESTA EN MARCHA DE LA PLANTA PILOTO

3.2.1 Montaje final e instalación de los servicios. Después de la terminación del montaje y la instalación de los servicios de energía, fluido para el enfriamiento y fluido para el calentamiento, la prueba realizada, junto con el técnico, para evaluar el correcto funcionamiento de la planta, dio positiva en cada una de las partes como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis del funcionamiento de la planta piloto

Equipo Sistema	Bomba de flujo	Agitador	Generación de calor	Controladores	General
Calentamiento	✓	-	✓	✓	✓
Enfriamiento	✓	-	✓	✓	✓
Cristalizador	-	✓	-	✓	✓
Tanque alimentación 1	✓	✓	-	✓	✓
Tanque de alimentación 2	✓	✓	-	✓	✓

La planta piloto funciona correctamente, sin embargo cabe mencionar que le faltan aún, algunos sistemas de medición y automatización para desarrollar procesos de cristalización con control óptimo de variables de operación.

3.2.2 Calibración de los sistemas de flujo. Para conocer el funcionamiento correcto de los sistemas de flujo, y saber así exactamente cuánto fluido se alimenta al cristalizador, se realizó la calibración de cada uno de los dispositivos de alimentación de los tanques al cristalizador, de la cual se generaron las curvas y sus correspondientes ecuaciones, presentadas en el Anexo B, que describen su funcionamiento y permiten de esta forma, saber el volumen exacto alimentado en el tiempo.

3.3 ANÁLISIS DE LA RESPUESTA DE ENFRIAMIENTO

3.3.1 Primeros ensayos de enfriamiento. En las Figs. 4 a 11 se presentan las curvas de enfriamiento obtenidas de los experimentos realizados desde temperatura ambiente a temperaturas de 12, 10, 8, y 6 °C con y sin agitación (ver datos en el anexo B).

Figura 4. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=12^{\circ}\text{C}$, sin agitación.

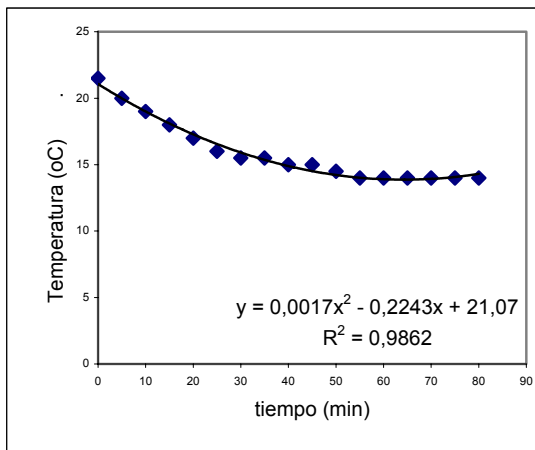


Figura 5. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=12^{\circ}\text{C}$, con agitación.

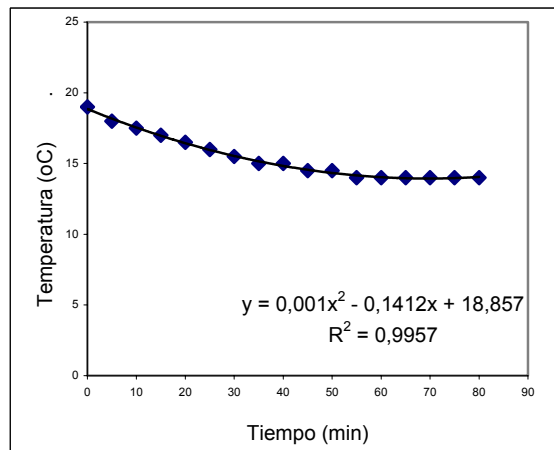


Figura 6. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$, sin agitación.

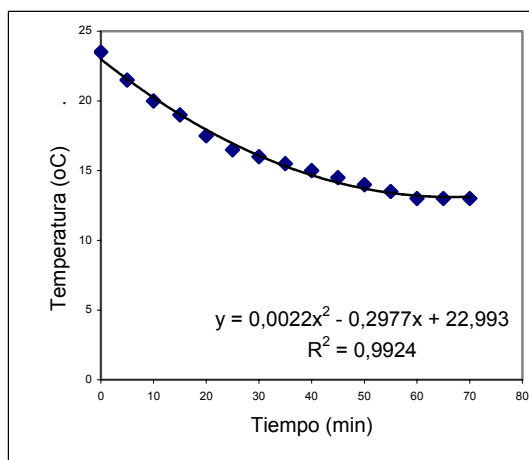


Figura 7. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$, con agitación.

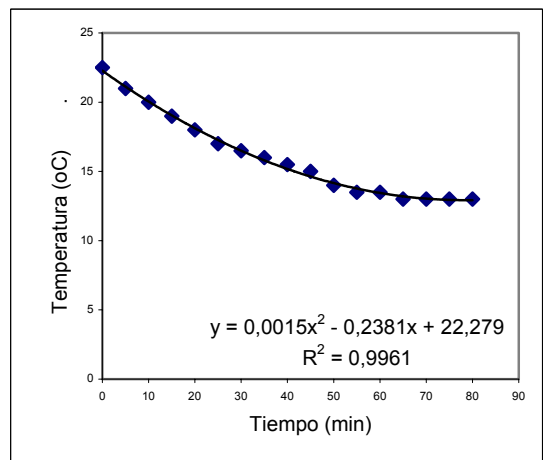


Figura 8. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=8^{\circ}\text{C}$, sin agitación.

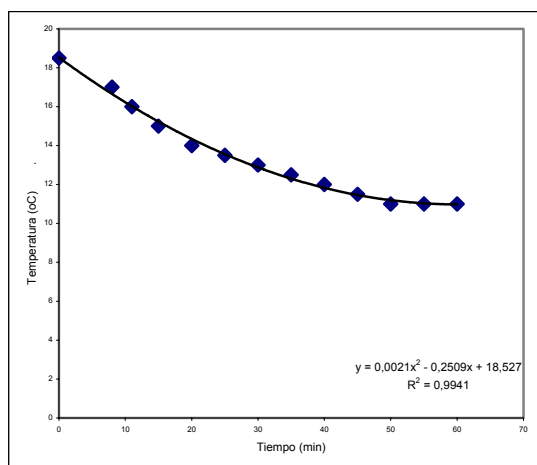


Figura 9. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=8^{\circ}\text{C}$, con agitación.

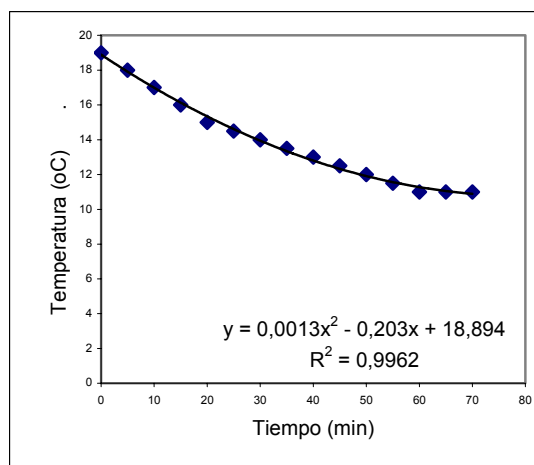


Figura 10. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=6^{\circ}\text{C}$, sin agitación.

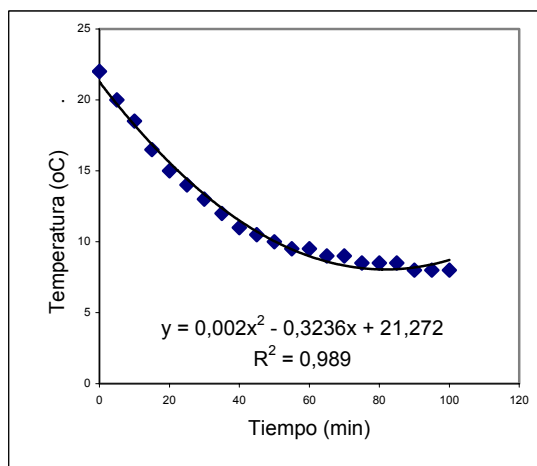
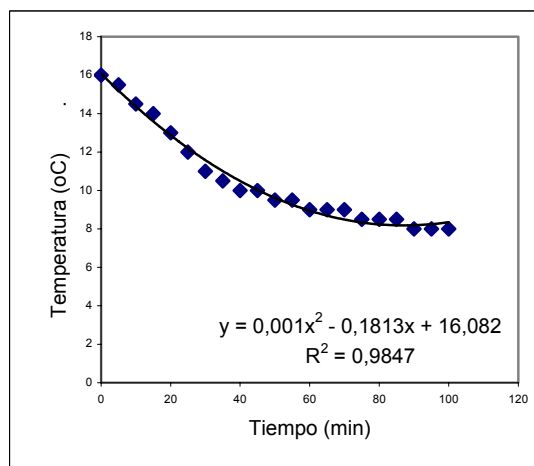


Figura 11. Perfil de enfriamiento para $T_{enf}=6^{\circ}\text{C}$, con agitación.



De los datos obtenidos en los ensayos preliminares se puede apreciar que el sistema con o sin agitación llega hasta la misma temperatura en cada una de las condiciones de enfriamiento ensayadas, la diferencia radica en la rapidez del descenso en la temperatura que es mayor en el proceso con agitación, y llega en un tiempo menor, además en este conserva un patrón más definido de descenso

lo que confirma un mejor perfil de distribución de la temperatura dentro del cristalizador por la homogenización alcanzada gracias al agitador, situación deseable en el proceso de cristalización para lograr un mejor tamaño de partícula.

Con base en lo anterior se decidió trabajar los demás experimentos con agitación a un valor constante de 7 hertz, el cual fue escogido en base a estudios anteriores realizados en el LOPCA para la cristalización de ácido adípico. Este valor debe ser analizado en estudios posteriores para la optimización del proceso.

3.3.2 Determinación del modelo y parámetros de transferencia de calor.

Para la determinación del modelo y parámetros de transferencia de calor que describe la dinámica de enfriamiento de la planta piloto se decidió aislar el cristalizador y realizar de nuevo ensayos de enfriamiento a 12, 10, 8 y 6°C, y así poder encontrar de una forma más rigurosa, el valor exacto del coeficiente global de transferencia de calor. En las Figs. 12 a 15 se muestra la variación de la temperatura dentro del cristalizador y de las temperaturas de entrada y salida del fluido refrigerante a través del tiempo.

Figura 12. Curva de enfriamiento adiabático con agitación, $T_{enf}=12^{\circ}\text{C}$

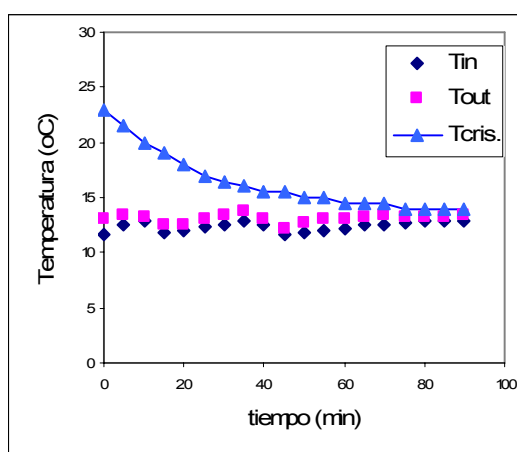


Figura 13. Curva enfriamiento adiabático con agitación, $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$.

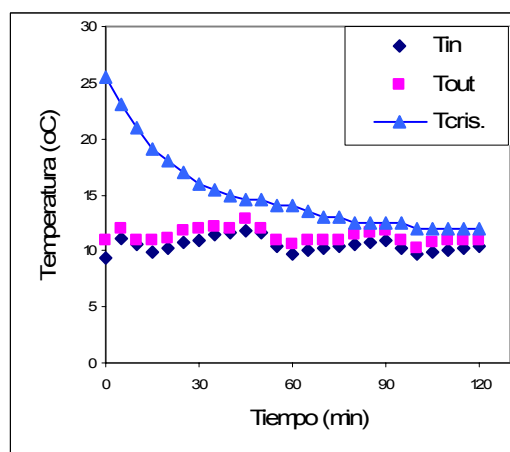


Figura 14. Curva de enfriamiento adiabático con agitación, Tenf=8°C

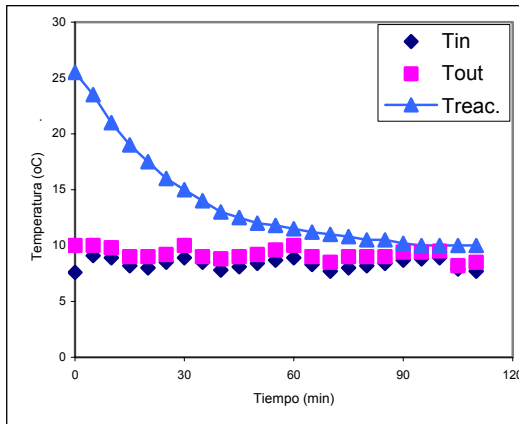
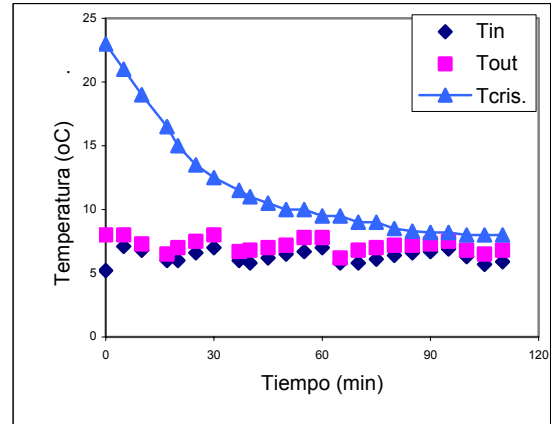


Figura 15. Curva enfriamiento adiabático con agitación, Tenf=6°C.



Si se hace una comparación de los experimentos realizados con aislamiento y los realizados sin aislamiento, se puede observar que la variación de la pendiente de la curva no es casi notable, lo que indica que las pérdidas de calor de la chaqueta no tienen un efecto significativo sobre la transferencia dentro del cristalizador. De las Figs. 12 a 15, se puede observar también que la temperatura de entrada del fluido de enfriamiento no varía considerablemente a la de salida, lo por lo que se puede asumir como constante.

El sistema de la planta piloto corresponde a un enfriamiento en un reactor por lotes con chaqueta y temperatura de enfriamiento constante, cuyo modelo descrito por Perry et al (1999), está dado por la Ecuación 1.

$$\ln (T_{insln} - T_{enf}) / (T_{fsln} - T_{enf}) = U (0,317) \theta / (12)(4186,7) \quad (1)$$

Donde T_{insln} (K) y T_{fsln} (K) son las temperaturas dentro del tanque al inicio y final del lote, respectivamente, T_{enf} (K) es la temperatura de enfriamiento, U es el coeficiente global de transferencia de calor ($J/s.m^2.K$), 0,317, el área de transferencia térmica (m^2), θ corresponde al tiempo de la cochada, 12 y 4186,7

son la masa (kg) y el calor específico (J/Kg.K) del fluido dentro del tanque respectivamente.

Al aplicar la Ecuación 1 a los datos experimentales, se obtuvieron los valores de U para cada intervalo de tiempo en cada uno de los ensayos realizados, para cada caso se halló un valor promedio de U que se utilizó de nuevo en el modelo para predecir la temperatura final, compararla con la experimental, y saber de esta forma, si se ajusta el modelo con un valor de U constante como se aprecia en las Figs. 16 a 19. Los valores de U promedios de cada caso son presentados en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de U promedios para cada caso de enfriamiento

Temperatura	12°C (285,15 K)	10°C (283,15 K)	8°C (281,15 K)	6°C (279,15 K)
Valor promedio de U (J/s.m ² .K)	68,2661053	67,71794	71,3679528	70,9517501

Figura 16. Temperaturas experimental y calculada para el enfriamiento a 12°C (285,15 K)

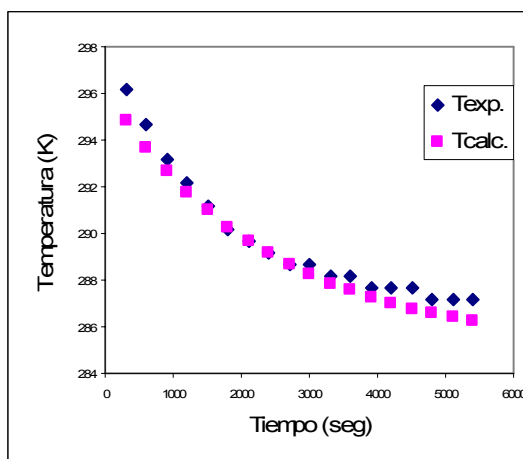


Figura 17. Temperaturas experimental y calculada para el enfriamiento a 10°C (283,15 K).

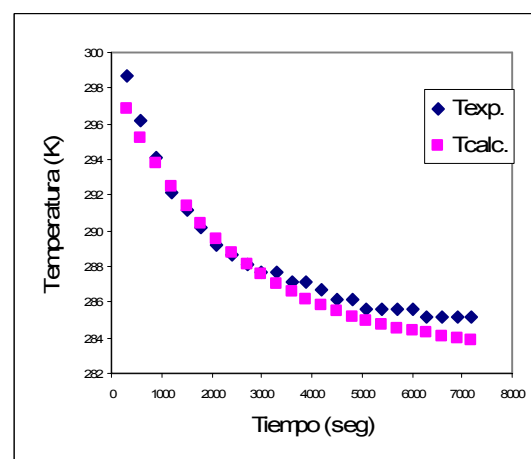


Figura 18. Temperaturas experimental y calculada para el enfriamiento a 8°C (285,15 K)

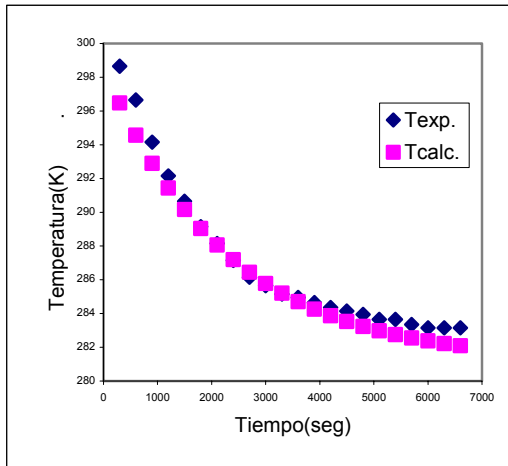
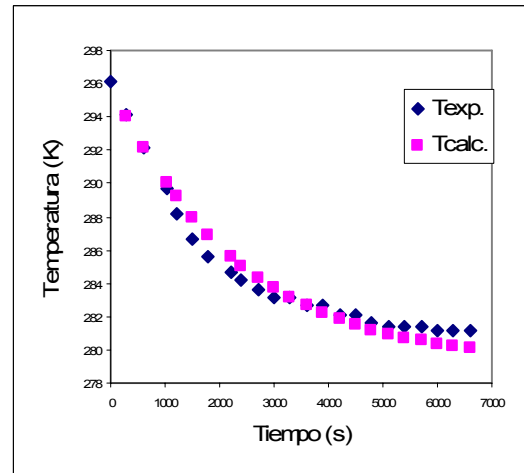


Figura 19. Temperaturas experimental y calculada para el enfriamiento a 6°C (283,15 K).



En las Figs. 16 a 19 se puede observar que el modelo se ajusta muy bien a los datos obtenidos experimentalmente con un valor de U constante y que este valor para rangos mayores de enfriamiento tiende a aumentar, razón por la cual se realizó otro experimento tomando ahora un rango de temperaturas de trabajo acorde al proceso de cristalización que se tiene planeado realizar en estudios posteriores en la planta piloto (cristalización de ácido adípico), enfriando desde unos 70°C con temperatura de enfriamiento de 10°C. La Figura 20 muestra el perfil de enfriamiento a las condiciones propuestas.

La Figura 21, compara la temperatura calculada con la Ecuación 1, utilizando el U promedio hallado y ajustado para todo el intervalo, y la temperatura encontrada de manera experimental.

Figura 20. Perfil de enfriamiento desde 73°C a 10°C.

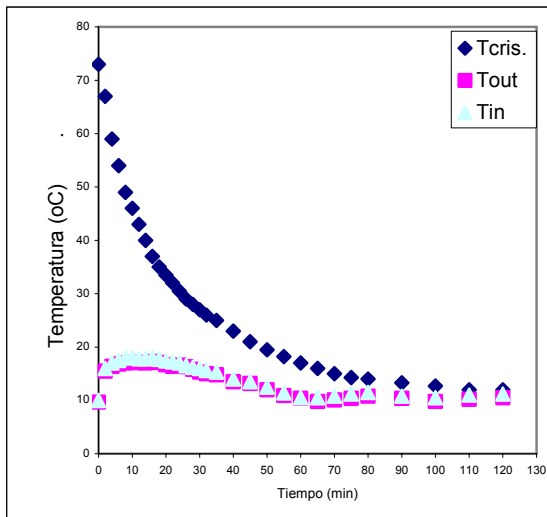
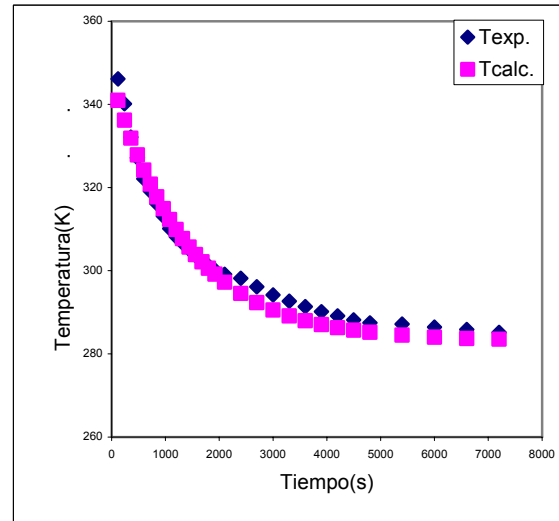


Figura 21. Temperaturas experimental y calculada para el enfriamiento de 73 a 10°C.



En este caso, el coeficiente global de transferencia de calor, como se esperaba de lo observado en los ensayos anteriores, aumentó de valor siendo el promedio $U = 118,09 \text{ J/m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}$. Se observó también que un valor un poco más bajo, puede resultar más conveniente para uso en general en cualquier política de enfriamiento que se quiera realizar en la planta en un amplio rango de temperaturas. De la Figura 21 se puede apreciar el gran ajuste de los datos utilizando el valor de U constante e igual a $115 \text{ J/m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s}$.

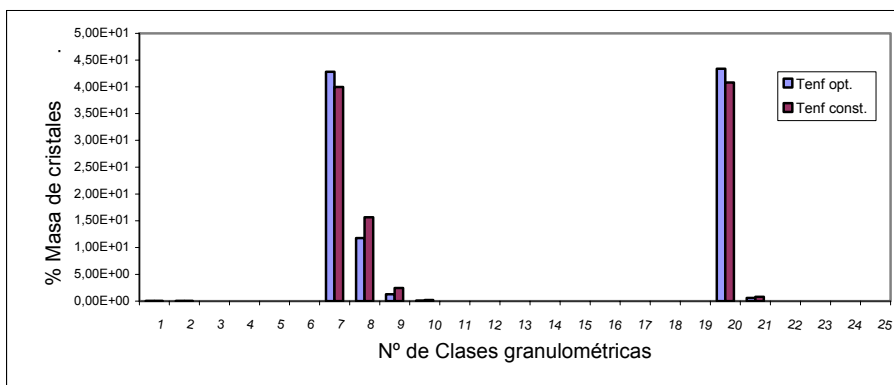
3.3.3 Simulación de la planta piloto en Simcris. El valor del coeficiente global de transferencia de calor hallado para el sistema, así como los datos de temperaturas y tiempo empleados por la planta en una cochada y otros datos de diseño (diámetro y volumen del cristizador y área de transferencia de calor), fueron empleados para simular un proceso de cristalización de ácido adípico a las condiciones de la planta piloto. Se realizó una comparación del enfriamiento a temperatura constante, y del enfriamiento controlado con perfil óptimo de temperatura.

Tabla 5. Datos de la simulación de cristalización de ácido adípico a diferentes modos de operación

Parámetro	Perfil de enfriamiento óptimo	Temperatura de enfriamiento constante
Masa inicial presente en solución (kg)	0.263E+01	0.263E+01
Masa de cristales semilla (kg)	0.529E+01	0.529E+01
Masa obtenida al final del lote (kg)	0.612E+01	0.650E+01
Número total de moles cristalizadas	0.418E+02	0.445E+02
Tamaño de partícula principal (m)	0.235E-04	0.231E-04
Desviación estandar del tamaño de partícula (m)	0.117E-04	0.123E-04
Coefficiente de Variación (%)	0.498E+02	0.531E+02

Los datos obtenidos de la simulación (Tabla 5), muestran que en términos de cantidad de cristales producidos, el proceso a temperatura de enfriamiento constante es mejor, pero como se puede observar en la Figura 22, el proceso controlado con perfil óptimo de temperatura de enfriamiento, obtiene una mejor distribución de tamaño de cristales, condición deseada en la cristalización de este tipo de productos, y para la cual fue diseñada la planta.

Figura 22. Masa de cristales en cada clase granulométrica al final del lote para cada caso de enfriamiento



4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ✓ Se obtuvo el modelo que describe la transferencia de calor del cristizador de la planta piloto, aplicable a condiciones de temperatura entre 280 a 360 K para sistemas que utilizan agua como solvente.
- ✓ La influencia de la variable temperatura inicial de la solución no es significativa con respecto a la masa de cristales obtenidos para los casos donde la concentración inicial de soluto es constante.
- ✓ La planta piloto debe ser trabajada siguiendo un perfil de enfriamiento óptimo, que posibilite mantener un nivel constante de sobresaturación, para obtener mejores características de cristal como distribución de tamaño de partícula.
- ✓ Se recomienda para estudios posteriores, tener en cuenta como variable el valor de la velocidad de agitación, debido a la influencia que presenta sobre el perfil de enfriamiento y la distribución de temperatura dentro del cristizador.

BIBLIOGRAFÍA

ABBAS, A. AND ROMAGNOLI, J.A. *Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization*. En: Separation and Purification Technology, 53, p. 153–163, 2007.

BERMINGHAM, S.; BRUINSMA, D.; KRAMER, H.; VON ROSMALEN, G.; WITKAMP, G-J; DERENZO, S.; GIULIETTI, M; SECKLER, M.M.; *Industrial crystallization and precipitation*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. (IPT)-TU Delft, Apostila, 2000.

COSTA, C. and MACIEL, R. *Evaluation of optimisation techniques and control variable formulations for a batch cooling crystallization process*. En: Chemical Engineering Science, 60, p. 5312 – 5322, 2005.

COSTA, C. *Modelagem e controle ótimo do processo de cristalização do ácido adípico*. Tesis de Maestria, UNICAMP, Campinas, SP, 2003.

JONES, AL.; RIGOPOULOS, S. ZAUNER, R. *Crystallization and precipitation engineering*. En: Computers and Chemical Engineering, 29, p. 1159–1166. 2005

KREITH F. *The CRC handbook of thermal engineering*. Boca Raton: CRC Press LLC. Apéndice B. 2000

LÖFFELMANN, M. AND MERSMANN, A. *How to measure supersaturation?*. En: Chemical Engineering Science, 57, p. 4301 – 4310, 2002.

MERSMANN, A. *Crystallization technology handbook*. 3 Ed. New York: Basel, 2001.

METTLER TOLEDO, Mettler-Toledo International Inc. *Poniendo la ciencia en el "arte" de la cristalización*. En: LABmagazine - Pesaje y Análisis en el Laboratorio. 2/2005. Disponible en: <http://es.mt.com/mt/ed/labMagazine/2-2005>

MOHAMEED, H.A.; ABDEL-JABBAR N.; TAKROURI K.; NASR A. *Model-based optimal cooling strategy for batch crystallization processes*. En: *Chemical Engineering Research and Design*, 81, Issue 5, p. 578-584, May 2003.

MOSTAFA S.; ABBAS, A.; ROMAGNOLI, J.A. *Optimization in seeded cooling crystallization: a parameter estimation and dynamic optimization study*. En: *Chemical Engineering and Processing*, 46, p. 1096–1106, 2007.

MYERSON, A. y TOYOKURA, K. *Crystallisation as a Separations Process*. Washington: ACS, 1990.

OUIAZZANE, S.; MESSNAOUI, B.; ABDERAFI, S.; WOUTERS, J.; BOUNAHMIDI, T. *Estimation of sucrose crystallization kinetics from batch crystallizer data*. En: *Journal of Crystal Growth*, 310, p. 798–803, 2008.

PERRY, R.H. GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th Ed. Mac Graw Hill, 1990.

PÖLLÄNEN, K.; HÄKKINEN, A.; REINIKAINEN, S.; RANTANEN, J.; MINKKINEN, P. *Dynamic PCA-based MSPC charts for nucleation prediction in batch cooling crystallization processes* En: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 84, Issue. 1-2, 1 p. 126-133, 2006.

QU, H.; PÖLLÄNEN, K.; LOUHI-KULTANENA, M. KILPIO, T.; OINASC, P.; KALLAS, J. *Batch cooling crystallization study based on in-line measurement of*

supersaturation and crystal size distribution. En: Journal of Crystal Growth, 275, p.1857–1862, 2005.

TAVARE, N; *Industrial crystallization: process simulation analysis and design*. New York: Plenum Press, p. 1-8, 93-107. 1995.

WIBOWO, C.; SAMANT, K. D.; O'YOUNG, L. *Integrated approach to crystallization process design for fine chemicals and pharmaceuticals*. En: 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering. W. Marquardt, C. Pantelides (Editors) 2006.

ANEXOS

ANEXO A. MATERIALES Y EQUIPOS UTILIZADOS: DESCRIPCIÓN PLANTA PILOTO PARA CRISTALIZACIÓN EN LOTES POR ENFRIAMIENTO

MATERIALES

Todos los experimentos fueron realizados con agua tomada de la llave, sin ningún pretratamiento. Para el cálculo del coeficiente global de transferencia de calor el calor específico del agua C_p , fue tomado de The CRC Handbook of Thermal Engineering, Appendix B. Properties of Liquids, 2000.

EQUIPO: PLANTA PILOTO DE CRISTALIZACIÓN

Figura A1. Planta Piloto de Cristalización



El equipo como se observa en la Figura A1, fabricado por Termoquip, cuenta con las siguientes partes generales: Panel de control, Sistema de Enfriamiento, Sistema de Calentamiento, Sistema de alimentación, Cristalizador y Tanque

Recolector de producto.

Sistema de Calentamiento

Figura A2. Sistema de Calentamiento planta piloto de cristalización



Como se puede observar en la Figura A2, el sistema de calentamiento consta de, un tanque almacenamiento de aceite de 7 L con recirculación, una bomba de aceite FBE ¼ STO y un intercambiador de calor con resistencia térmica operado y controlado desde el panel de control del equipo por un controlador PID Sensym MK-10 plus; todo esto conectado a un serpentín dentro del cristizador que realiza la transferencia de calor a la solución a cristalizar. El sistema puede alcanzar temperaturas de hasta 200°C dependiendo del aceite para calentamiento utilizado. Para los ensayos realizados, se utilizó aceite de automóvil que permite trabajar a temperaturas de hasta 120°C.

Sistema de Enfriamiento

El sistema de enfriamiento consiste en un baño con un serpentín, por el cual circula etilenglicol despresurizado de un equipo de enfriamiento ELGIN de referencia TUA-1060-E. El baño utiliza agua para el enfriamiento, la cual es pasada a la chaqueta del cristizador por un sistema de bombeo con succión, para ser recirculada de nuevo al tanque de enfriamiento. Este sistema está

conectado al panel de control, y posee un controlador P Fullgauge MT 512-Ri, que mantiene el agua a temperatura constante fijada por el usuario.

Figura A3. Sistema de enfriamiento de la planta piloto de cristalización



Panel de Control

Figura A4. Panel de Control Planta Piloto de Cristalización



El equipo es accionado desde un panel de control localizado en el lateral izquierdo de la planta. Fabricado por Matesa, este panel cuenta con controladores para los sistemas de calentamiento y enfriamiento, botones de encendido para los agitadores, las bombas de aceite de calentamiento y agua de enfriamiento, y perillas de encendido de los controladores y el baño de enfriamiento.

Sistema de Alimentación

La planta piloto cuenta con dos tanques de alimentación de 18 L, cada uno con un sistema de control de flujo AWM 5000 y un agitador WEQ BR-7094 como se aprecia en la Figura 26.

Figura A5. Sistema de alimentación



Cristalizador

El reactor de cristalización se puede describir como un tanque de 18 L, con chaqueta para enfriamiento, y serpentín para calentamiento. Además tiene un agitador CEN BR-7094 con control PID en el panel de control. Cuenta también con un condensador para que los vapores que escapen del tanque, sean regresados a él (Figura A6). Es totalmente sellado, pero en la parte superior tiene agujeros especiales para instrumentos de medición y dispositivos para toma de muestras.

Tanque Recolector de Producto

El último dispositivo de la planta, es el tanque de recolección de productos, el cual está conectado a la salida del cristalizador, y puede contener hasta 18 L.

Todos los recipientes de la planta junto con los intercambiadores de calor, están hechos de acero inoxidable, la estructura de soporte fue realizada con acero al carbón.

Figura A6. Cristalizador de la planta piloto



Figura A7. Tanque Recolector de Producto



ANEXO B. DATOS EXPERIMENTALES

DATOS OBTENIDOS DE LA CALIBRACIÓN DE LOS SISTEMAS DE FLUJO

Tabla B1. Datos calibración sistema de alimentación 1

Tiempo (s)	%W Bomba 1	Altua inicial (m)	Altura final (m)	Volumen desplazado (m3)	Flujo (m3/s)
0,16666667	100	0,3	0,232	0,003750401	0,022502407
0,16666667	100	0,3	0,235	0,003584942	0,021509654
0,21666667	90	0,3	0,225	0,004136472	0,019091409
0,16666667	90	0,29	0,23	0,003309178	0,019855065
0,16666667	80	0,3	0,24	0,003309178	0,019855065
0,16666667	80	0,295	0,255	0,002206118	0,01323671
0,16833333	70	0,295	0,244	0,002812801	0,016709708
0,16666667	70	0,285	0,255	0,001654589	0,009927533
0,16666667	60	0,285	0,258	0,00148913	0,008934779
0,16666667	60	0,285	0,252	0,001820048	0,010920286
0,16666667	50	0,283	0,26	0,001268518	0,007611108
0,16666667	50	0,28	0,26	0,001103059	0,006618355
0,16666667	40	0,28	0,268	0,000661836	0,003971013
0,16666667	40	0,28	0,268	0,000661836	0,003971013

Tabla B2. Datos calibración sistema de alimentación 2

Tiempo (s)	%W Bomba 2	Altua inicial (m)	Altura final (m)	Volumen desplazado (m3)	Flujo (m3/s)
0,16666667	100	0,29	0,226	0,003529789	0,021178736
0,16666667	100	0,289	0,225	0,003529789	0,021178736
0,21666667	90	0,287	0,214	0,004026166	0,018582305
0,16666667	90	0,285	0,229	0,003088566	0,018531394
0,16666667	80	0,285	0,236	0,002702495	0,01621497
0,16666667	80	0,285	0,236	0,002702495	0,01621497
0,16666667	70	0,285	0,243	0,002316424	0,013898546
0,16666667	70	0,285	0,243	0,002316424	0,013898546
0,16666667	60	0,285	0,251	0,001875201	0,011251204
0,16666667	60	0,285	0,252	0,001820048	0,010920286
0,16666667	50	0,285	0,26	0,001378824	0,008272944
0,16666667	50	0,284	0,26	0,001323671	0,007942026
0,16666667	40	0,284	0,268	0,000882447	0,005294684
0,16666667	40	0,284	0,268	0,000882447	0,005294684

Figura B1: Curva de calibración bomba de flujo de alimento 1.

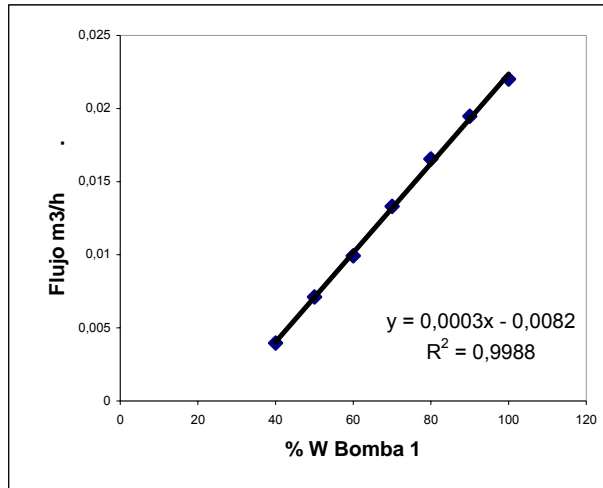
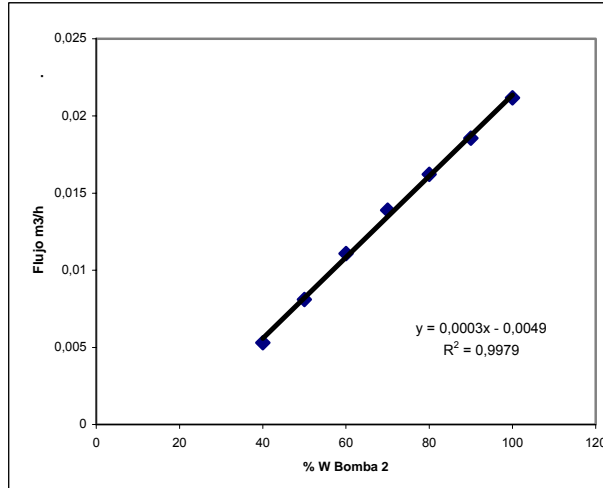


Figura B2: Curva de calibración bomba de flujo de alimento 2.



DATOS OBTENIDOS EN LOS ENSAYOS PRELIMINARES

Todos los experimentos fueron realizados con un volumen de 12 L, con agua a temperatura ambiente.

Tabla B3. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=12$ (°C) con agitación

Tiempo (seg)	Temperatura (°C)
0	19
5	18
10	17,5
15	17
20	16,5
25	16
30	15,5
35	15
40	15
45	14,5
50	14,5
55	14
60	14
65	14
70	14
75	14
80	14

Tabla B4. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=12$ (°C) sin agitación

Tiempo (seg)	Temperatura (°C)
0	21,5
5	20
10	19
15	18
20	17
25	16
30	15,5
35	15,5
40	15
45	15
50	14,5
55	14
60	14
65	14
70	14
75	14
80	14

Tabla B5. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=10$ (°C) con agitación

Tiempo (seg)	Temperatura (oC)
0	23,5
5	21,5
10	20
15	19
20	17,5
25	16,5
30	16
35	15,5
40	15
45	14,5
50	14
55	13,5
60	13
65	13
70	13
75	13
80	13

Tabla B6. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=10$ (°C) sin agitación

Tiempo (seg)	Temperatura (oC)
0	22,5
5	21
10	20
15	19
20	18
25	17
30	16,5
35	16
40	15,5
45	15
50	14
55	13,5
60	13,5
65	13
70	13
75	13
80	13

Tabla B7. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=8$ (°C) con agitación

Tiempo (seg)	Temperatura (°C)
0	18,5
8	17
11	16
15	15
20	14
25	13,5
30	13
35	12,5
40	12
45	11,5
50	11
55	11
60	11
65	11
70	11

Tabla B8. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=8$ (°C) sin agitación

Tiempo (seg)	Temperatura (°C)
0	19
5	18
10	17
15	16
20	15
25	14,5
30	14
35	13,5
40	13
45	12,5
50	12
55	11,5
60	11
65	11
70	11

Tabla B9. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=6$ ($^{\circ}\text{C}$) con agitación

Tiempo (seg)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
0	22
5	20
10	18,5
15	16,5
20	15
25	14
30	13
35	12
40	11
45	10,5
50	10
55	9,5
60	9,5
65	9
70	9
75	8,5
80	8,5
85	8,5
90	8
95	8
100	8

Tabla B10. Datos ensayo enfriamiento a $T_{enf}=6$ ($^{\circ}\text{C}$) sin agitación

Tiempo (seg)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
0	16
5	15,5
10	14,5
15	14
20	13
25	12
30	11
35	10,5
40	10
45	10
50	9,5

55	9,5
60	9
65	9
70	9
75	8,5
80	8,5
85	8,5
90	8
95	8
100	8

DATOS OBTENIDOS DE LOS ENSAYOS DE ENFRIAMIENTO CON EL REACTOR AISLADO

Tabla B11. Datos ensayo enfriamiento adiabático a $T_{enf}=12$ (°C)

t (min)	T _{in} (°C)	T _{out} (°C)	T _{cris.} (°C)
0	11,6	13	23
5	12,6	13,5	21,5
10	12,9	13,2	20
15	11,9	12,5	19
20	12	12,5	18
25	12,3	13	17
30	12,6	13,5	16,5
35	12,9	13,8	16
40	12,5	13	15,5
45	11,7	12,2	15,5
50	11,8	12,7	15
55	12	13	15
60	12,2	13	14,5
65	12,5	13,2	14,5
70	12,6	13,4	14,5
75	12,7	13,2	14
80	12,8	13,3	14
85	12,8	13,3	14
90	12,9	13,5	14

Tabla B12. Datos ensayo enfriamiento adiabático a $T_{enf}=10$ (°C)

t (min)	Tin (°C)	Tout (°C)	Tcris. (°C)
0	9,4	11	25,5
5	11,1	12	23
10	10,6	11	21
15	9,9	11	19
20	10,3	11,1	18
25	10,7	11,8	17
30	11	12	16
35	11,4	12,1	15,5
40	11,6	12	15
45	11,8	12,8	14,5
50	11,6	12	14,5
55	10,4	11	14
60	9,7	10,5	14
65	10	11	13,5
70	10,2	11	13
75	10,4	11	13
80	10,6	11,5	12,5
85	10,8	11,6	12,5
90	10,9	11,8	12,5
95	10,3	10,9	12
100	9,7	10,3	12
105	9,9	10,8	12
110	10,1	11	12

Tabla B13. Datos ensayo enfriamiento adiabático a $T_{enf}=8$ (°C)

t (min)	Tin (°C)	Tout (°C)	Tcris. (°C)
0	7,6	10	25,5
5	9,1	10	23,5
10	8,9	9,8	21
15	8,2	9	19
20	8	9	17,5
25	8,5	9,2	16
30	8,9	10	15
35	8,5	9	14
40	7,8	8,8	13
45	8,1	9	12,5
50	8,4	9,2	12
55	8,7	9,6	11,8
60	8,9	10	11,5
65	8,3	9	11,2

70	7,7	8,5	11
75	8	9	10,8
80	8,2	9	10,5
85	8,4	9	10,5
90	8,7	9,4	10,2
95	8,8	9,4	10
100	8,9	9,5	10
105	7,9	8,2	10
110	7,7	8,5	10

Tabla B14. Datos ensayo enfriamiento adiabático a $T_{enf}=6$ (°C)

t (min)	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	$T_{cris.}$ (°C)
0	5,2	8	23
5	7,1	8	21
10	6,8	7,3	19
17	6	6,5	16,5
20	6	7	15
25	6,6	7,5	13,5
30	7	8	12,5
37	6	6,7	11,5
40	5,8	6,8	11
45	6,2	7	10,5
50	6,5	7,2	10
55	6,7	7,8	10
60	7	7,8	9,5
65	5,8	6,2	9,5
70	5,8	6,8	9
75	6,1	7	9
80	6,4	7,2	8,5
85	6,6	7,2	8,3
90	6,7	7,3	8,2
95	6,9	7,5	8,2
100	6,3	6,8	8
105	5,7	6,5	8
110	5,9	6,8	8

Tabla B15. Datos ensayo enfriamiento adiabático a $T_{enf}=10$ (°C) desde $T_{in}=70$ (°C)

t (min)	T_{in} (°C)	T_{out} (°C)	$T_{cris.}$ (°C)
0	73	9,7	10
2	67	15,5	16
4	59	16,4	17

6	54	16,8	17,5
8	49	17	18
10	46	17,1	18
12	43	17,1	17,8
14	40	17	17,8
16	37	17,3	18
18	35	17,1	17,7
20	33,5	16,7	17,4
22	32	16,4	17,2
24	30,5	16,6	17
26	29	16,3	16,5
28	28	15,8	16,2
30	27	15,3	16
32	26	15	15,6
35	25	14,8	15,3
40	23	13,5	14
45	21	13,2	13,5
50	19,5	12	12,5
55	18,2	10,9	11,4
60	17	10,4	10,5
65	16	9,8	10,5
70	15	10,1	10,8
75	14,3	10,4	11,2
80	14	10,8	11,5
90	13,3	10,4	10,8
100	12,7	9,8	10,5
110	12	10,2	11
120	12	10,5	11

CÁLCULO DEL COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR U

Tabla B16. U para enfriamiento $T_{enf}=12\text{ }^{\circ}\text{C}$; valores de Temperatura final calculada

t(seg)	$T_{in}(K)$	$U(j/m^3s)$	$T_{fcalc}(K)$
300	296,15	78,7660912	294,837486
600	294,65	85,5482988	293,68158
900	293,15	80,9464706	292,663596
1200	292,15	81,4151033	291,767078
1500	291,15	84,7233733	290,977531
1800	290,15	80,0373714	290,282193
2100	289,65	77,6436965	289,669823
2400	289,15	76,9060863	289,13052

2700	288,65	68,3609656	288,655566
3000	288,65	69,8069691	288,237284
3300	288,15	63,460881	287,868911
3600	288,15	66,335512	287,544492
3900	287,65	61,2327804	287,258782
4200	287,65	56,8590103	287,007163
4500	287,65	61,0610103	286,785567
4800	287,15	57,2446971	286,590412
5100	287,15	53,877362	286,418543
5400	287,15	50,8841752	286,267181

Tabla B17. U para enfriamiento $T_{enf}=10\text{ }^{\circ}\text{C}$; valores de Temperatura final calculada

t(seg)	Tin(K)	U(j/m3s)	Tfcalc (K)
300	298,65	94,5013094	296,807797
600	296,15	92,1274809	295,184544
900	294,15	97,3566374	293,754216
1200	292,15	88,8378898	292,493886
1500	291,15	85,4188747	291,383349
1800	290,15	84,9858958	290,4048
2100	289,15	79,5234629	289,542554
2400	288,65	75,9839785	288,782788
2700	288,15	73,8310212	288,113321
3000	287,65	66,447919	287,523421
3300	287,65	66,1600761	287,003632
3600	287,15	60,6467365	286,545621
3900	287,15	61,5002809	286,142046
4200	286,65	63,0231895	285,786436
4500	286,15	58,8216435	285,473091
4800	286,15	61,2675691	285,196987
5100	285,65	57,6635945	284,953699
5400	285,65	54,4600615	284,739326
5700	285,65	57,9036903	284,550432
6000	285,15	55,0085058	284,383988
6300	285,15	52,3890531	284,237326
6600	285,15	50,0077325	284,108096
6900	285,15	47,8334833	283,994224
7200	285,15	45,8404215	283,893887

Tabla B18. U para enfriamiento $T_{enf}=8\text{ }^{\circ}\text{C}$; valores de Temperatura final calculada

t(seg)	Tin(K)	U(j/m3s)	Tfcalc (K)
300	298,65	65,203914	296,473187
600	296,65	79,8526117	294,567147
900	294,15	83,1529586	292,898198
1200	292,15	82,0562417	291,436848
1500	290,65	84,1110947	290,157274
1800	289,15	82,0497146	289,036866
2100	288,15	82,1598984	288,055824
2400	287,15	84,1344678	287,196813
2700	286,15	81,0759005	286,444655
3000	285,65	79,2964752	285,786056
3300	285,15	74,5930232	285,209381
3600	284,95	72,0589638	284,704437
3900	284,65	70,2195201	284,262303
4200	284,35	67,6806119	283,875166
4500	284,15	65,6397717	283,536185
4800	283,95	65,3428138	283,239369
5100	283,65	61,4991188	282,979474
5400	283,65	61,8981357	282,751907
5700	283,35	61,3354753	282,552647
6000	283,15	58,2687015	282,378172
6300	283,15	55,4940014	282,225401
6600	283,15	52,9715468	282,091633

Tabla B19. U para enfriamiento $T_{enf}=6\text{ }^{\circ}\text{C}$; valores de Temperatura final calculada

t(seg)	Tin(K)	U(j/m3s)	Tfcalc (K)
300	296,15	67,2355363	294,046589
600	294,15	72,0534519	292,203433
1020	292,15	76,1280353	289,999702
1200	289,65	85,4106185	289,173065
1500	288,15	87,9165098	287,93291
1800	286,65	86,0756528	286,8462
2220	285,65	81,9179139	285,546898
2400	284,65	82,1739486	285,059519
2700	284,15	79,3321652	284,328334
3000	283,65	77,7260553	283,687618
3300	283,15	70,6600503	283,126178
3600	283,15	70,7492811	282,634206
3900	282,65	65,3070287	282,203105
4200	282,65	66,5570376	281,825344
4500	282,15	62,1199018	281,494323

4800	282,15	64,3586626	281,20426
5100	281,65	63,2076353	280,950086
5400	281,45	61,0226967	280,727361
5700	281,35	57,8109758	280,532194
6000	281,35	57,4803783	280,361175
6300	281,15	54,7432174	280,211316
6600	281,15	70,9517501	280,08

Tabla B20. U para enfriamiento $T_{enf}=10^{\circ}\text{C}$ desde $T_{in}=73^{\circ}\text{C}$; valores de Temperatura final calculada

t(seg)	$T_{in}(\text{K})$	$U(\text{j/m}^3\text{s})$	$T_{fcalc}(\text{K})$
120	346,15	134,430355	340,98055
240	340,15	168,780577	336,235277
360	332,15	160,709595	331,879377
480	327,15	161,038548	327,880899
600	322,15	150,333232	324,210516
720	319,15	144,756387	320,841305
840	316,15	142,365328	317,748553
960	313,15	142,259462	314,909577
1080	310,15	137,938714	312,303552
1200	308,15	132,455839	309,911364
1320	306,65	128,468362	307,715467
1440	305,15	125,667022	305,699753
1560	303,65	123,851324	303,849438
1680	302,15	120,192097	302,150951
1800	301,15	117,297569	300,591832
1920	300,15	115,055842	299,160647
2100	299,15	110,147456	297,231017
2400	298,15	105,989552	294,517788
2700	296,15	104,185563	292,327362
3000	294,15	101,643616	290,559004
3300	292,65	99,5909085	289,131385
3600	291,35	98,3757902	287,978849
3900	290,15	97,1792679	287,048393
4200	289,15	97,2347812	286,297223
4500	288,15	96,154667	285,690794
4800	287,45	92,5734966	285,201216
5400	287,15	88,0295652	284,486889
6000	286,45	84,6173562	284,021323
6600	285,85	84,2538738	283,717888
7200	285,15	77,2327177	283,520124

ANEXO C. PROGRAMA DE CRISTALIZACIÓN SIMCRIS

El programa de cristalización SimCris simula el proceso de cristalización en lotes operado por enfriamiento, dadas todas las características de diseño del cristalizador, operación y producto. La simulación tiene un balance de población el cual es resuelto por el Método de las Clases.

El software es auto ejecutable, es decir, una vez han sido preparados los archivos de entrada necesarios, el usuario sólo necesita escoger un nombre y los archivos de salida son automáticamente generados para ese nombre. El lenguaje de construcción utilizado para el programa es Fortran 90.

ARCHIVOS DE ENTRADA

Los archivos de entrada “desing.txt”, “operation.txt” y “product.txt” deben ser creados y estar localizados en el mismo directorio donde se encuentre el archivo ejecutable del programa.

Datos del cristalizador: archivo “desing.txt”

Tabla C1. Datos del archivo de entrada “desing.txt”

Dato	Nombre de la variable asumida por el programa	Unidad
Diámetro del Tanque	Tankdiam	m
Diámetro del Agitador	Diam	m
Área de intercambio de calor	Ac	m ²
Factor de Forma Volumétrico	fiv	-
Factor de Forma en Área	fis	-

Datos de operación: archivo “operation.txt”

Tabla C2. Datos del archivo de entrada “operation.txt”

Dato	Nombre de la variable asumida por el programa	Unidad
Volumen inicial de solución.	Vo	m ³
Velocidad rotación del agitador.	Nspeed	s ⁻¹
Disipación de energía por unidad de masa.	epsilon	W/kg
Caacidad calorífica.	Cp	J/gmolK
Densidad de suspensión.	rolama	kg/m ³
Masa molar de la solución.	MMsol	Kg/mol
Concentración inicial de soluto en la solución.	Co	Mol/m ³ de solución
Duración de un lote.	tempomax	s
Número de clases granulométricas.	totclases	-
Paso de tiempo.	passotempo	s
Límite de intervalo de las clases (i desde 1 hasta totclases+1.	L(i)	m
Cristales semillas (i variando de 1 al totclases)	N(i)	
Coefficiente global de transferencia de calor	Uimput	W/m ² K
Orden de las funciones para la temperatura del fluido refrigerante como función del tiempo.	ordTrefr	-
Valor de la temperatura del fluido refrigerante al final del lote.	Trefr	K
Valor de la temperatura del fluido refrigerante en el inicio del lote.	Trefro	K
Tiempo en el que la función que define la caída de temperatura del fluido refrigerante, pasa de un tipo al otro.	tinterm	s
Exponente de la función que gobierna el decaimiento de la temperatura del fluido refrigerante en la primera etapa del lote.	ATrefr	-
Temperatura inicial de la solución	Tinc	K

Datos del archivo de entrada “product.txt”

Tabla C3. Datos del archivo de entrada “product.txt”

Dato	Nombre de la variable asumida por el programa	Unidad
Densidad del cristal.	ro	Kg/m ³
Masa molar del soluto.	MM	Kg/mol
Difusividad del soluto en el solvente.	D	m ² /s
Constante de equilibrio de la disociación del soluto.	K	mol/m ³
Parámetro A de la ecuación de la tasa de nucleación primaria.	A	m ⁻³ s ⁻¹
Parámetro B de la ecuación de la tasa de nucleación primaria.	B	-
Parámetro kn' de la ecuación de la tasa de nucleación secundaria.	knlinha	mol ^{-i-j} m ^{3(i+k)-3} s ⁻¹
Parámetro i' de la ecuación de la tasa de nucleación secundaria.	ilinha	-
Parámetro k' de la ecuación de la tasa de nucleación secundaria.	klinha	-
Parámetro kc' de la ecuación de la tasa de nucleación crecimiento.	kc	m ^{3j-2} mol ^{1-j} s ⁻¹
Parámetro j' de la ecuación de la tasa de nucleación crecimiento.	jlinha	-
Parámetro ka' de la ecuación de la tasa de aglomeración binaria.	kalinha	S
Temperatura de transición para la validez de las ecuaciones de solubilidad.	Ttrans	K
Coefficiente A para la ecuación de solubilidad en temperaturas menores o iguales a Ttrans	Afirst	K
Coefficiente B para la ecuación de solubilidad en temperaturas menores o iguales a Ttrans	Bfirst	-
Coefficiente A para la ecuación de solubilidad en temperaturas mayores a Ttrans	Asecond	K
Coefficiente B para la ecuación de solubilidad en temperaturas mayores a Ttrans	Bsecond	-
Calor de cristalización para temperaturas menores o iguales a Ttrans	DeltaHcinput1	J/mol
Calor de cristalización para temperaturas mayores a Ttrans	DeltaHcinput2	J/mol

Para dar flexibilidad de entrada de diferentes tipos de funciones de temperatura del fluido refrigerante, el usuario es solicitado a ingresar la curva de enfriamiento como una combinación de dos funciones, así:

Tipo 1
$$T_{refr} = T_{refrf} - (T_{refrf} - T_{refro}) \left[1 - \frac{t}{\text{tempo max}} \right]^{A1}$$

Tipo 2
$$T_{refr} = T_{refro} - (T_{refro} - T_{refrf}) \left[\frac{t}{\text{tempo max}} \right]^{A2}$$

En el archivo de entrada "operation.txt" debe ser ingresado en qué orden se utilizará la combinación de funciones: 1 para Tipo 1+Tipo 2, 2 para Tipo 2+Tipo 1.

El programa también tiene la flexibilidad de aceptar dos curvas para describir la solubilidad del soluto en el solvente. Estas deben ser ingresadas de la forma:

$$\log C^* = -\frac{A}{T} + B$$

en donde C^* es la concentración de de equilibrio en mol de soluto/ m^3 de solución, y T es la temperatura en K.

Similarmente el calor de cristalización debe ser ingresado al programa en dos valores, uno para cada franja de temperatura, que deben ser las mismas que aquellas tomadas para la curva de solubilidad.

ARCHIVOS DE SALIDA

El programa genera 9 archivos de salida de acuerdo con el nombre que el usuario escoja para llamar la simulación.

Archivo de salida 1: nombre_Cs.txt

Este archivo posee dos columnas, una para el tiempo de la cochada en intervalos de 100 s, y la otra con los datos de concentraciones de soluto sólido en la solución, en mol de soluto/ m³ de solución.

Archivo de salida 2: nombre_CSD.txt

Este archivo presenta la memoria del número de cristales en cada clase granulométrica en cada 100s del lote.

Archivo de salida 3: nombre_finalresponse.txt

Las informaciones presentes en este archivo son masa de soluto inicialmente disuelto en la solución, masa de cristales semilla adicionados, masa de soluto obtenida en forma de cristales al final del lote, número de moles cristalizadas, tamaño medio de cristal, desvío medio de la distribución e coeficiente de variación de la distribución tanto en número como en masa.

Archivo de salida 4: nombre_mass.txt

Este archivo es referente a informaciones de la población de cristales al final del lote. Posee dos columnas, la primera con el número de cada una de las clases granulométricas y la segunda con el porcentaje en masa de cristales de tamaños pertenecientes a cada una de estas.

Archivo de salida 5: nombre_ni.txt

Presenta la memoria del factor de efectividad (η_r) en cada clase granulométrica a cada 100s de tiempo del lote.

Archivo de salida 6: nombre_nucle.txt

Este archivo informa, las tasas de nucleación primaria y secundaria a cada 100s de tiempo de la cochada.

Archivo de salida 7: nombre_num.txt

Posee dos columnas, la primera con el número de cada una de las clases granulométricas y la segunda con el número de cristales de tamaños pertenecientes a cada una de estas.

Archivo de salida 8: nombre_operac.txt

Este archivo presenta, en cinco columnas, informaciones del transcurso de la operación según la política operacional adoptada. La primera columna es referente al tiempo, cada 100s del lote, las siguientes presentan los datos para cada tiempo, de la temperatura, seguida de la concentración de soluto a esta temperatura, la concentración real del soluto y la temperatura del fluido refrigerante.

Archivo de salida 9: nombre_supersat.txt

En él se informan los valores de sobresaturación a cada 100s de tiempo del lote.

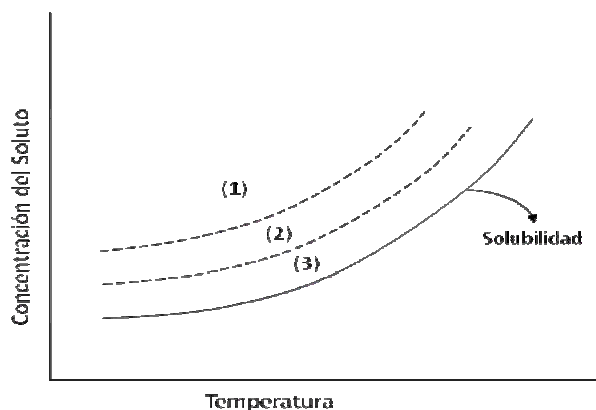
ANEXO D. ASPECTOS FUNDAMENTALES EN CRISTALIZACIÓN

SOLUBILIDAD, SATURACIÓN Y SOBRESATURACIÓN

Una solución saturada es aquella que está en equilibrio termodinámico con la fase sólida formada por su soluto en una temperatura específica. Entretanto, algunas veces las soluciones contienen más sólidos disueltos que el valor de saturación de equilibrio, se dice entonces que la solución está sobresaturada (Mullin, 1988).

Estudios del estado de sobresaturación sugieren que puede ser dividida en tres regiones, ilustradas en la Figura 33. Primero, hay una zona metaestable (3), donde el soluto, más allá de la concentración de equilibrio, se deposita en cristales ya existentes, mas ningún núcleo nuevo es creado. La segunda zona es intermedia (2), donde ocurre el crecimiento de cristales existentes y la formación de nuevos núcleos simultáneamente. Por último hay una zona llamada lábil (1), donde nuevos núcleos son formados espontáneamente en la solución (Belter et al., 1988, Joung et al.,2004).

Figura D1. Regiones de sobresaturación



{1} Zona Lábil; {2} Zona Intermedia; {3} Zona Metaestable.

En la figura D1, la curva inferior continua es la curva de solubilidad de equilibrio que puede ser determinada con precisión, mientras las curvas discontinuas que representan las regiones de sobresaturación son menos conocidas, ya que son influenciadas por factores tales como la tasa en la cual la sobresaturación es generada, la intensidad de agitación y la presencia de cristales e impurezas.

La concentración de saturación de una sustancia en un solvente es obtenida experimentalmente determinando la máxima cantidad soluble a una temperatura determinada. La solubilidad regularmente se incrementa con la temperatura, pero existen algunos sistemas en los cuales la concentración de saturación permanece relativamente constante o decrece con el incremento de la temperatura (Mersmann, 2001).

El grado de sobresaturación es determinado por los flujos de materiales y de energía por un lado, y la cinética de cristalización, como nucleación y crecimiento, por el otro. Este puede ser expresado por la diferencia de concentración:

$$\Delta c = c - c^*$$

donde c es la concentración de la solución y c^* es el valor de la saturación en el equilibrio. Otras formas de expresar la sobresaturación son la razón o grado de sobresaturación son:

$$S = \frac{c}{c^*}$$

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1$$

La sobresaturación de una solución puede ser calculada a partir de las ecuaciones mostradas anteriormente si la concentración real de una solución y la

correspondiente concentración de saturación de equilibrio son conocidas a la temperatura determinada (Mullin, 1972 citado en Costa, 2003).

Los cristalizadores deben ser operados en una sobresaturación menor que el límite de la zona metaestable para obtener cristales mayores, que resultan en un producto final de mayor calidad (Mersmann e Bartosch, 1998). Más allá del límite metaestable, ocurrirá nucleación espontánea, que aumenta el área superficial disponible para crecimiento de cristales, resultando en un número grande de cristales menores. El ancho de la zona metaestable es normalmente expresado como una diferencia de temperatura ΔT y su determinación experimental es demorada y sujeta a errores experimentales (Mersmann e Bartosch, 1998, Ulrich e Strege, 2002).

MECANISMOS DE CRISTALIZACIÓN

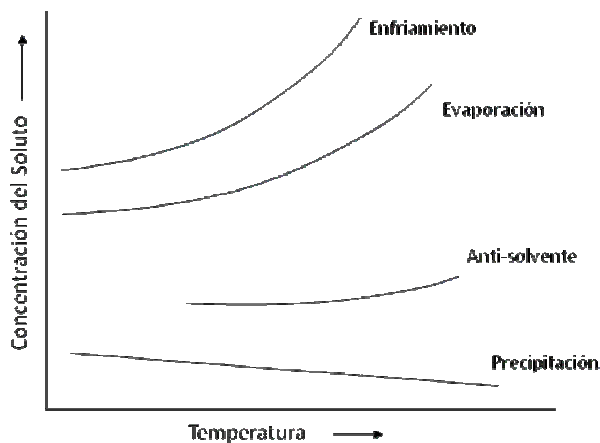
De forma general, la cristalización puede dividirse, en cristalización de soluciones y cristalización de fundiciones. Aunque no hay una distinción clara entre los dos tipos, se habla de cristalización de soluciones cuando un componente cristaliza en estado puro, de una mezcla binaria líquida real, y cristalización de fundiciones, cuando cristales mezclados precipitan de una mezcla binaria que presenta comportamiento virtualmente ideal. Para cristalización de fundiciones la concentración del componente a cristalizar es alta, de por lo menos 70% a 90% en peso, por lo cual se utilizan para ultrapurificación de compuestos orgánicos. Para cristalización de soluciones, concentraciones de 45w% ya son consideradas muy altas.

La sobresaturación en procesos de cristalización de soluciones concentradas es creada comúnmente por enfriamiento, aunque también puede ser alcanzada por presurización. En el caso de cristalización de soluciones, diferentes métodos

pueden ser utilizados: evaporación, enfriamiento, precipitación o “drowning out, y uso de anti-solventes.

La selección del método depende de las condiciones de la solución, en especial de la solubilidad. Para sustancias medianas o muy solubles, el enfriamiento es el mecanismo más utilizado para alcanzar la sobresaturación; el segundo más utilizado es la evaporación, y es el más indicado cuando la solubilidad no es tan dependiente de la temperatura. Para sustancias poco solubles la saturación puede ser inducida por uso de anti-solventes, es decir, agregando un segundo solvente, el cual es miscible con el primero, pero no tiene poder de solvencia sobre el soluto; o con el uso de reactivos (precipitación), que reaccionen con el solvente sin causar ningún efecto sobre el soluto, esta técnica es usada también, para los casos en los que la solubilidad no decrece con la temperatura.

Figura D2. Métodos de Cristalización de Solución



CARACTERÍSTICAS DE LOS SISTEMAS CRISTALINOS

Las principales características que presentan los cristales formados en un proceso de cristalización incluyen (Costa, 2003):

- Distribución de tamaños de los cristales (DTC): es una de las más importantes características de los cristales. Es importante para la calidad del producto, además de influenciar el desempeño del proceso de cristalización, la separación de los cristales del líquido madre y el posterior secado de los cristales. Tiene también fuerte influencia en el almacenamiento y manejo del producto final. Otra característica importante es el ancho de la DTC. Es deseable que esta sea lo más estrecha posible, es decir, que la mayoría de los cristales presenten tamaños semejantes.
- Forma o hábito de los cristales: La forma o hábito de los cristales es su apariencia externa. La selección del solvente y el uso de aditivos pueden favorecer la cristalización en la forma deseada, ya que esta influencia el procesamiento posterior del producto (filtración, secado y almacenamiento), así como su desempeño (características como densidad, color, etc.).
- Inclusión de líquido madre e impurezas en los cristales: La inclusión de líquido madre e impurezas en la red cristalina es indeseable, ya que lleva a productos finales menos puros. El crecimiento rápido de los cristales es una de las principales causas de inclusiones y ocurre cuando la sobresaturación es alta.
- Aglomeración: Alta sobresaturación y cristales muy pequeños pueden llevar a la aglomeración, el cual es un fenómeno indeseable en la mayoría de los casos, ya que los aglomerados contienen líquido madre entre los cristales. Este solvente es difícil de retirar durante el secado y causa el aglutinamiento del producto durante el almacenamiento. Además de eso, los aglomerados en general se quiebran más fácilmente que los cristales sólidos.
- Rugosidad o aspereza de la superficie de los cristales: Si la cristalización se da bajo condiciones de crecimiento desfavorables, se forman irregularidades

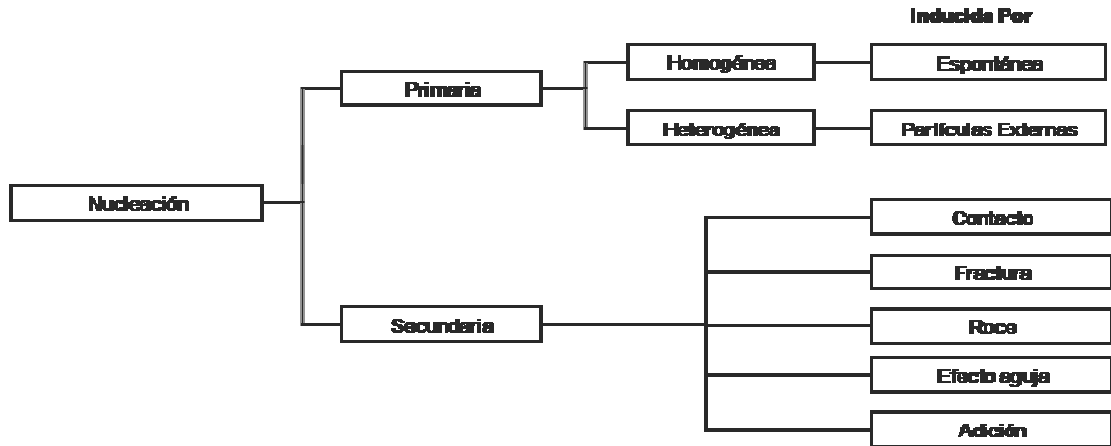
superficiales y la superficie se torna áspera. Esto perjudica el proceso de cristalización y la calidad del producto. Superficies ásperas llevan a formación de núcleos secundarios por atrición y a la formación de cristales menores. Cristales con superficie áspera también perjudican el proceso de secado y llevan a la formación de residuos durante el manejo posterior y almacenaje (Bermingham et al., 2000).

CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN

Cuando la sobresaturación es inducida, el sistema intenta lograr el equilibrio termodinámico a través de la nucleación y el crecimiento de núcleos. Si una solución no contiene partículas extranjeras sólidas ni cristales de su propio tipo, los núcleos son formados por colisiones de partículas de soluto que se aglomeran, proceso llamado nucleación homogénea; si partículas extranjeras están presentes, la nucleación se facilita y el proceso es conocido como nucleación heterogénea. Estos dos mecanismos tienen lugar en ausencia de cristales propios de la solución y son colectivamente conocidos como nucleación primaria o espontánea y es asociada a altos niveles de sobresaturación (Mersmann, 2001).

La nucleación Secundaria se genera cuándo cristales propios de la solución son formados, principalmente por el roce de cristales existentes, debido a las colisiones con las hojas del impulsor, con las paredes del cristizador, rotura, abrasión, fragmento de aguja y colisiones entre ellos, o por adición de cristales semilla.

Figura D3. Tipos de Nucleación



MODELOS MATEMÁTICOS

Las ecuaciones básicas para el diseño de cristalizadores son los balances de masa y energía y la ecuación del balance de población o distribución de tamaño de cristales. Como el principal objetivo de la cristalización no es obtener un producto suficientemente puro, sino un producto que exhiba una distribución de tamaño específica, y un tamaño y forma deseados, es necesario limitar el número de nuevos núcleos formados, por tanto, el número de cristales (Mersmann, 2001). El balance de población para un cristizador por cochada con chaqueta es dado por (Costa, 2003):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial(Gn)}{\partial L} - D(L) + B(L)$$

donde la distribución de tamaños de los cristales, n , es definida como el número de cristales por masa de solvente que tienen tamaño característico L , en cuanto G es la tasa de crecimiento de los cristales. $D(L)$ y $B(L)$ representan, respectivamente, los fenómenos de desaparición y aparición de cristales

de tamaño L debido a mecanismos de nucleación, aglomeración y quiebra. La condición de contorno para esta ecuación diferencial parcial es:

$$n(L = 0, t) = \frac{B}{G}$$

Donde B es la tasa de nucleación.

Las ecuaciones de balance de masa de soluto y el balance de energía, para el caso de un cristizador en cochas por enfriamiento son dadas por (Matthews et al., 1996):

$$\frac{dc}{dt} = -3\rho_c k_v h \int_0^{\infty} nGL^2 dL$$

$$\rho VCp \frac{dT}{dt} = -3\Delta H_c \rho_c k_v V \int_0^{\infty} nGL^2 dL - UA_c (T - T_c)$$

donde c es la concentración de soluto en la base por masa de solvente, ρ_c es la densidad del cristal, k_v es el factor de forma de volumen del cristal, h es un factor de conversión igual al volumen de magma por masa de solvente, U es el coeficiente de transferencia de calor de la chaqueta, A_c es el área de transferencia de calor, T_c es la temperatura del fluido refrigerante y ΔH_c es el calor de cristalización (proceso exotérmico).