



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO**



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**TUTORIAL DE APOYO PARA EL TEMA DE
CRISTALIZACIÓN**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
ENRIQUE FERNANDO MÉNDEZ RANGEL**

**ASESOR:
M.C. SALVADOR PÉREZ DIAZ**

MORELIA, MICHOACAN

SEPTIEMBRE 2006

DEDICATORIA

El presente trabajo de tesis esta dedicado a dos personas que han hecho de mi vida el paraíso que es. Mi tesis se la dedico a mis padres. Gracias a ellos aprendí el significado de tantas cosas como la honestidad, la perseverancia, el amor, la familia y muchos otros valores que si los enumerara todos no terminaría. Una de las enseñanzas más valiosas es que el estudio, la preparación y el conocimiento son el más grande legado que me pueden dejar y que combinado con la imaginación se puede lograr cualquier cosa.

Gracias a mis padres soy lo que soy, gracias a mis padres pude estudiar cuanto quise, gracias a mis padres estoy aquí. Los quiero mucho y que Dios los Bendiga Siempre.

¡GRACIAS PAPÁ Y MAMÁ!

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres porque sin ellos simplemente mi carrera no hubiera sido posible, por ser mis amigos, por ser un magnifico ejemplo.

Agradezco a mi hermano por ser tan tolerante conmigo y por apoyarme siempre que me desmoralizo, por ser tan bromista, por ser como eres, por ser un amigo, te quiero hermano.

A mis dos bellezas, mi hija y mi esposa, por que más allá de todo su amor y su apoyo siempre me ayudaron a recuperar la inspiración cuando me encontraba perdido. Las quiero mucho.

A mis suegros por todo el apoyo que nos han brindado durante estos años, por su paciencia y por creer en mí.

A mi abuela, por siempre creer en mí y nunca negarme nada. Por ser la abuela que muchos desearían, por ser la más tierna de las abuelas.

A mis abuelos Chuchita y Fernando porque, aunque ya no están con nosotros, se que me cuidan desde donde estén.

A mi tía Paz por ser tan buena y por recibirme siempre con algo sabroso para comer y una sonrisa. Te quiero mucho tía.

A mi madrina Guadalupe Rangel, pues todos estos años me ha brindado un apoyo incondicional y le debo mucho. Gracias tía te quiero mucho.

Gracias a mi tía Liduvina por hacerse cargo de mi cuando mis padres tenían que trabajar y aún estando incapacitada siempre nos cuidó. Te quiero mucho.

A mi prima Liz y mis primos Víctor, Juan y Alejandro por también cuidarnos como a sus hermanos y ser tan buena onda.

A mi abuelito Jesús por ser tan bueno y por ayudarnos cuando lo necesitamos.

También agradezco a mis amigos Miguel, Olayo, Zaida, Daisy, David, Alejandra, Lillian, Yovana, Ecar por haberme acompañado en estos cinco años y aligerar la carga de la escuela. Gracias por su amistad. Los quiero a todos.

A mis amigos Celeste, Laura, Adrián y Gerardo, por ser tan buenos amigos y creer en mí. Por su apoyo, muchas gracias.

Gracias al Profesor Salvador Pérez Días por toda su ayuda, el tiempo que dedicó a este proyecto, por todas sus enseñanzas, por tomar mi propuesta de tesis y por ser tan buen ejemplo.

Gracias al M.C. José Apolinar Cortés por tus enseñanzas y por ser tan buen amigo.

Gracias a los profesores Dr. Fernando Garibay Bonales, M.C. Luis Arturo Rodríguez Maciel, M.C. Aída Béjar Ubaldo, por ser tan buenos profesores y por el apoyo brindado para el presente trabajo.

Gracias al maestro Guillermo por ser tan excelente profesor, amigo y enseñarme mucho de lo que sé de computación.

Gracias a mi tía Carmen, por ser tan vacilona y por ser tan buena onda. Por tu apoyo muchas gracias.

Gracias a la maestra Alida Arizmendi Gómora por ayudarme en la formación de mis cimientos.

A los profesores Leonardo Tenorio Cansino, Guadalupe Martínez Hernández, Agustín Jaime Castro Montoya, Guadalupe Ruiz Vega por ser tan excelentes maestros y servir de ejemplo para superarme cada día más.

A toda mi demás familia muchas gracias por su cariño, su apoyo y por creer.

A esta Facultad, al personal docente y administrativo. Muchas Gracias por todo lo vivido en estos años dentro de la institución.

Por último agradezco a Dios por darme fuerzas, salud y la capacidad necesaria para terminar esta carrera.

INDICE

Índice.....	I
Índice de Tablas.....	IV
Índice de Figuras.....	V
Glosario.....	VII
Nomenclatura.....	XI
Hipótesis.....	XII
Objetivos.....	XIII
Resumen.....	XIV
Abstract.....	XV
I. Introducción.....	1
I.1 Visual Fox Pro.....	3
I.2 Tutorial de Cristalización.....	4
II. Generalidades Sobre el Tema.....	5
II.1 Cristalización.....	5
II.2 Tipos de geometría cristalina.....	5
II.3 Solubilidad de Equilibrio en la Cristalización.....	6
II.4 Rendimientos y Balances de Materia y de Energía en la Cristalización.....	7
II.4.1 Rendimientos y balance de materia.....	7
II.4.2 Efectos térmicos y balances de calor en la cristalización.....	9
II.5 Equipo para la Cristalización.....	10
II.5.1 Introducción y clasificación de los cristalizadores.....	10
II.5.2. Cristalizadores de tanque.....	12
II.5.3. Cristalizadores con raspadores de superficie.....	12
II.5.4. Evaporador –Cristalizador con circulación de líquido.....	13
II.5.5. Cristalizador al vacío con circulación de magma.....	14
II.6 Teoría de la Cristalización.....	15
II.6.1 Introducción y teorías de la nucleación.....	15
II.6.1.1. Introducción.....	15
II.6.1.2. Teorías de la nucleación.....	15
II.6.2 Velocidad de crecimiento de cristales y la ley ΔL	17

II.6.2.1 Velocidad de crecimiento de cristales y coeficientes de crecimiento.....	17
II.6.2.2 La ley del ΔL del crecimiento de los cristales.....	19
II.6.3 Distribución de tamaños de cristales.....	20
II.6.4 Distribución de tamaño de partícula.....	21
II.6. 5 Modelos de cristalizadores.....	23
II.7 Análisis de Grados de Libertad para un cristalizador.....	23
II.8 Problema típico de Cristalización.....	26
II.9 Problema típico de Tamices Tyler (Ley de McCabe).....	31
III. Elaboración del Programa de Cómputo.....	36
III.1 Balances de Materia y Energía en un cristalizador.....	38
III.2 Cálculo de las propiedades termodinámicas del agua.....	43
III.3 Cálculo de las propiedades físicas y termodinámicas de los cristales.....	45
III.4 Conversión de unidades.....	50
III.5 Gráficos Informativos.....	52
III.6 Tamices Tyler.....	53
IV. Corridas, Resultados y comparación con casos publicados.....	57
IV.1 Ejemplo No.1.....	57
IV.2 Ejemplo No.2.....	60
IV.3 Ejemplo No.3.....	63
V. Conclusiones y Recomendaciones.....	66
Bibliografía y Hemerografía.....	68
Apéndice.....	70
Manual de Apoyo para el Usuario.....	70
Especificaciones del programa.....	70
Instalación del programa.....	70
Inicialización del programa.....	71
Operación del Formulario “Balances de Materia y Energía”.....	73
Operación del Programa de “Tamices Tyler”.....	78
Gráficas del Sulfato de Magnesio.....	80
Operación del “Convertidor de Unidades”.....	81
Operación de la aplicación “Tablas de Vapor”.....	82

Agregar o Editar Cristales.....	83
Ayuda.....	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Datos del problema ilustrativo de Tamices Tyler.....	32
Tabla 2.2 Datos obtenidos de la literatura de Tamices Tyler.....	34
Tabla 2.3 Resultados del problema ilustrativo de Tamices Tyler.....	35
Tabla 3.1 Datos Experimentales de Temperatura contra Concentración de cristales de Sulfato de Magnesio.....	46
Tabla 4.1 Resultados y comparación con caso publicado ejemplo 1.....	59
Tabla 4.2 Resultados y comparación con caso publicado ejemplo 2.....	62
Tabla 4.3 Datos experimentales de mallas Tyler para el ejemplo 3.....	63
Tabla 4.4 Resultados y comparación con caso publicado ejemplo 3.....	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama Temperatura contra concentración del MgSO_4	7
Figura 2.2 Diagrama de bloques de un cristalizador.....	8
Figura 2.3 Diagrama Entalpía-Temperatura-Concentración del MgSO_4	9
Figura 2.4 Cristalizador Swenson-Walker.....	12
Figura 2.5 a) Cristalizador Oslo	
b) Cristalizador al vacío con circulación de magma.....	14
Figura 2.6 Gráfica Concentración de soluto contra Temperatura.....	16
Figura 2.7 Gráfica Diámetro de Partícula contra Porcentaje de Retención.....	22
Figura 2.8 Diagrama de bloques de un cristalizador.....	24
Figura 2.9 Diagrama Temperatura contra concentración del MgSO_4	28
Figura 2.10 Diagrama Entalpía-Temperatura-Concentración del MgSO_4	30
Figura 2.11 Información de Mallas Tyler.....	33
Figura 3.1 Diagrama de Flujo del Programa de Balances.....	38
Figura 3.2 Diagrama de Bloques de un Cristalizador.....	39
Figura 3.3 Ventana del programa de Balances Ejecutado.....	41
Figura 3.4 Ventana del Programa de Tablas de Vapor.....	44
Figura 3.5 Diagrama de Flujo del programa de Tablas de Vapor.....	45
Figura 3.6 Diagrama en Excel Temperatura contra concentración del MgSO_4	46
Figura 3.7 Ventana del Programa de Edición de Correlaciones de Cristales.....	48
Figura 3.8 Gráfica en Excel de Entalpía contra Concentración de MgSO_4	50
Figura 3.9 Ventana del Programa Convertidor de Unidades.....	51
Figura 3.10 Diagrama de Flujo del Programa de Conversión de Unidades.....	52
Figura 3.11 Diagrama de Flujo del Programa de Tamices Tyler.....	55
Figura 3.12 Ventana del Programa de Tamices Tyler.....	56
Figura 3.13 Ventana de Excel con Resultados de Tamices Tyler.....	56
Figura 4.1 Ventana del Programa de Balances ejecutando el Ejemplo 1.....	58
Figura 4.2 Ventana de Excel con los Resultados Exportados del Ejemplo 1.....	58
Figura 4.3 Ventana del Programa de Balances ejecutando el Ejemplo 2.....	61
Figura 4.4 Ventana de Excel con los Resultados Exportados del Ejemplo 2.....	61

Figura 4.5 Ventana de Excel con los Resultados Exportados del Ejemplo 3.....	64
Figura A.1 Icono del Programa Cristalización.....	71
Figura A.2 Ventana del Programa Cristalización.....	71
Figura A.3 Menú “Archivo” del programa Cristalización.....	72
Figura A.4 Menú “Ver” del programa Cristalización.....	72
Figura A.5 Menú “Herramientas” del programa Cristalización.....	73
Figura A.6 Menú “Ayuda” del programa Cristalización.....	73
Figura A.7 Ventana inicial del Programa de Balances.....	74
Figura A.8 Ventana inicial del Programa de Balances con selección de modo de operación y sistema de unidades.....	75
Figura A.9 Ventana del programa de Balances con resultados.....	76
Figura A.10 Ventana de Selección de Sistema de Unidades del Programa Tamices Tyler.....	77
Figura A.11 Ventana de Selección de Datos del Programa Tamices Tyler.....	77
Figura A.12 Ventana 1 de Introducción de Datos del Programa Tamices Tyler.....	78
Figura A.13 Ventana 2 de Introducción de Datos del Programa Tamices Tyler.....	78
Figura A.14 Ventana de Resultados del Programa Tamices Tyler.....	79
Figura A.15 Ventana de Resultados Exportados a Excel de Tamices Tyler.....	79
Figura A.16 Gráfica de Temperatura Contra Concentración en Microsoft Graph.....	80
Figura A.17 Ventana inicial del programa Convertidor de Unidades.....	81
Figura A.18 Ventana con resultados del Programa Convertidor de Unidades.....	81
Figura A.19 Ventana inicial del programa Tablas de Vapor.....	82
Figura A.20 Ventana con Resultados del Programa Tablas de Vapor.....	83
Figura A.21 Ventana Inicial del programa Agregar o Editar Cristales.....	83
Figura A.22 Tabla de la base de datos de cristales.....	84
Figura A.23 Ventana con datos de un cristal.....	86

GLOSARIO

Cristalización: Fenómeno mediante el cual se produce la formación de un cristal por enfriamiento de un cuerpo fundido, o enfriamiento de un cuerpo en estado de vapor, o sobresaturación de una solución de un cuerpo en un solvente, sea: a) por evaporación de su solvente; b) por enfriamiento de la solución. La cristalización por sobresaturación se considera como un proceso de separación sólido-líquido (Algunas veces Sólido-líquido-vapor, como en el caso de la cristalización por evaporación) en el que hay transferencia de masa de un soluto de la solución líquida a una fase cristalina sólida pura. Es un proceso donde se forman partículas sólidas a partir de una fase líquida homogénea.

Cristalizador: Recipiente que se emplea para hacer cristalizar los cuerpos en disolución. Vaso en el cual las aguas saturadas dejan depositar la sal.

Top-Down: Sistema de programación que hace referencia a una forma de línea recta de arriba hacia abajo.

Visual Fox Pro: Administrador de Bases de datos que incluye un lenguaje de programación para crear aplicaciones para Windows.

Microsoft Graph: Herramienta de la familia Microsoft Office que permite la creación de gráficos de diversos tipos a partir de tabulaciones.

Microsoft Excel. Hoja de cálculo de la familia de Microsoft Office.

Nucleación: En cristalización, es la etapa en la que se forman núcleos de cristales en la solución.

Nucleación Homogénea o primaria: es el resultado de fluctuaciones rápidas y localizadas a escala molecular en una fase homogénea

Nucleación secundaria o de contacto: es el método de nucleación más efectivo, se presenta cuando los cristales chocan entre sí, con las aspas del mezclador, o con las paredes de la tubería o del recipiente de proceso.

Núcleo: Parte central de un cristal, algunas de cuyas características difieren de las del resto del cristal.

Ley del ΔL : Ley Desarrollada por McCabe en la que demostró que todos los cristales geoméricamente similares de un mismo material en una misma solución crecen a la misma velocidad. El crecimiento se mide como el aumento de longitud ΔL , en mm, de la dimensión lineal de un cristal.

Fracción de Retención: Cantidad de cristales retenidos en una malla o tamiz de un tamaño determinado entre la totalidad de los cristales existentes.

Fracción Peso o %Peso: Teniendo una mezcla de varios componentes, es la cantidad de una de las sustancias entre la totalidad de la mezcla, representada en términos de % o de fracción.

Calor: Una Cantidad de energía que fluye a través de la frontera de un sistema en virtud de una diferencia de temperaturas entre el sistema y su entorno.

Entalpía: La mayoría de los procesos se realizan a presión constante, por lo que resulta adecuado definir una nueva función de estado, la **entalpía (H)**, que se define según la ecuación:

$$H = U + P \cdot V$$

Donde: U = Energía interna

P = Presión

V =Volumen.

De la definición se deduce que sus unidades son de energía, el Julio. La **entalpía es una propiedad extensiva** del sistema, puesto que la energía interna y el volumen lo son. La **entalpía es una función de estado**, y como tal depende de la P y la T, su variación sólo depende del estado inicial y final, y no de la trayectoria seguida por el sistema en el proceso termodinámico.

$$\Delta H = H_f - H_i$$

Sistema: Es la parte de un universo físico cuyas propiedades se están investigando.

Frontera: Es lo que mantiene confinado al sistema a un lugar definido en el espacio.

Entorno: Es el resto del universo que se encuentra fuera de la frontera.

Flujo Másico: Cantidad de masa que fluye en cierto tiempo.

Licor Madre: Solución saturada que sale como producto junto con una cantidad de cristales.

Siembra: Cantidad de cristales de cierto tamaño que se introducen en el cristizador con el fin de obtener cristales más grandes en el producto.

Lecho Fluidizado: En cristalización entiéndase como una cama de cristales en suspensión de cierto tamaño y que sirven como siembra, y que al hacer pasar a través de ellos una solución saturada, hay un crecimiento de los cristales sembrados obteniendo como producto cristales más grandes que se recircularán como siembra.

Velocidad de crecimiento: La velocidad de crecimiento una cara cristalina es la distancia de desplazamiento por unidad de tiempo en dirección perpendicular a dicha cara

Cristal: Es un sólido formado por átomos, iones, moléculas, que guardan una distribución ordenada y repetitiva. Es una de las formas de la materia más altamente organizada.

NOMENCLATURA

F:	Flujo másico de alimentación al cristizador.
Xf	Fracción másica de la alimentación
Tf:	Temperatura de la alimentación.
T, To:	Temperatura de operación del sistema de cristalización.
U:	Coeficiente total de transferencia de calor
A:	Área de intercambio de calor
Q:	Calor suministrado o removido al sistema de cristalización.
V:	Flujo másico del vapor de agua que se evapora.
S:	Flujo del licor madre que sale como producto.
C:	Flujo de cristales producidos.
X _{lm} :	Fracción másica de la corriente de Licor madre S
X _c :	Fracción másica de la corriente de cristales C
H _f :	Entalpía de la corriente de alimentación.
H _v :	Entalpía del vapor de agua.
H _{lm} :	Entalpía de la corriente del licor madre.
H _c :	Entalpía del cristal producido.
A ₀ , A ₁ , A ₂	Coeficientes que resultan de la regresión multilinear.
m, b	Pendiente y ordenada al origen, resultantes de la regresión lineal.

HIPÓTESIS

A nivel industrial la cristalización es un proceso muy importante, tanto que interesa mucho saber tamaño, forma, cantidad, crecimiento promedio, así como otros datos de los cristales.

En la enseñanza de la Ingeniería Química es una de las operaciones unitarias que se abordan desde hace años. En este nivel, interesa mucho que los nuevos ingenieros conozcan la metodología de cálculo de balances de materia y energía en un cristalizador.

Así pues se hace indispensable realizar los balances de materia y energía en un cristalizador. Además es muy importante determinar tiempos de residencia, velocidad de crecimiento, volumen del cristalizador, área de intercambio de calor, entre otros parámetros de los cristales y los cristalizadores.

Realizar todos estos cálculos no tiene mucha complejidad, pero el problema es que para realizarlos es necesaria la consulta de gráficos, tablas, además de soluciones numéricas iterativas.

Es por eso que sería importante contar con programas computacionales, que permitan resolver problemas más rápido, con mayor exactitud, sin ser necesario el uso de tablas ni gráficos, y gracias a los avances tecnológicos que se han tenido en los últimos 50 años, con una excelente interfaz gráfica y visual. Además que sería una excelente herramienta en el procesos de enseñanza aprendizaje de la cristalización

OBJETIVOS

1. Elaborar un programa de cómputo que realice los balances de materia y energía en un cristizador operado por evaporación o por enfriamiento sin necesidad de utilizar diagramas de equilibrio, de entalpía, tablas de vapor ni factores de conversión. Además que sea capaz de calcular el área de transferencia de calor.
2. Elaborar un subprograma que permita resolver la ecuación de McCabe por Newton-Raphson, sin tener la necesidad de utilizar la tabla de los tamices Tyler, para el cálculo del ΔL , velocidad de crecimiento y tiempo de residencia.
3. Que ambas herramientas tengan la comodidad de exportar resultados a Excel.
4. Que este programa sirva como un apoyo didáctico en la enseñanza de la Cristalización en la Ingeniería Química.

RESUMEN

TUTORIAL DE APOYO PARA EL TEMA DE CRISTALIZACIÓN

Este documento es el resultado de una investigación bibliográfica y programación sobre el tema de Cristalización que describe el proceso de elaboración de un programa de cómputo que realiza balances de materia y energía en cristalizadores operados por evaporación o por enfriamiento. Este programa está diseñado para usar cualquier tipo de cristales que cuenten con información como los diagramas o datos experimentales de temperatura contra concentración y diagramas o datos experimentales de Entalpía contra concentración. Además permite realizar cálculos consecutivos de manera rápida permitiendo la variación de las condiciones de operación para ver su efecto en el fenómeno de la cristalización.

Este programa se realizó en plataforma Windows bajo el lenguaje de programación que incluye el administrador de base de datos Visual Fox Pro.

Consiste en un módulo de balances de materia y energía el cual dentro del mismo incluye funciones creadas en este mismo lenguaje para el cálculo de propiedades químicas como la concentración de soluciones saturadas y termodinámicas como la entalpía de las mismas y de los cristales. Además incluye las tablas de vapor de agua a manera de función, con el fin de utilizarlas para el balance de energía en el caso de la evaporación.

Además cuenta con un programa para calcular la velocidad de crecimiento o el tiempo de retención de una cosecha de cristales con solo tener los datos experimentales de número de malla Tyler y fracción retenida para la especie en cuestión, mediante la ley del ΔL desarrollada por McCabe, permitiendo también la visualización de las iteraciones en Excel, para su posterior edición y uso.

ABSTRACT

The present work is a thesis about Crystallization and describes the making of a computer program which does mass balance and energy balance in crystallizer operated by evaporation or by cooling. It is designed to use any kind of crystals that have diagrams or experimental data of temperature versus concentration, and enthalpy versus concentration. This program can also make consecutive calculation allowing modify the operation conditions to see what is the effect in the Crystallization process

This program was designed for Windows platform and created with the programming language included in the data bases administrator Visual Fox Pro.

This program consists in a module that makes the calculation for balances of mass and energy and includes several functions created in this very same language for the intermediate calculations of chemical properties as concentration, and thermodynamic properties as enthalpy. Includes the thermodynamics tables of water vapor as a function, so can be calculated the enthalpy of vapor when the process of crystallization takes place by evaporation.

In addition, this program is provided with a subprogram that calculates growth rate or residence time of a yield of crystals only with the data of Number of screen Tyler and percent of retention for the crystal. This calculation can be done by following the methodology of the ΔL performed by McCabe. This subprogram also exports the information to a datasheet of Excel in order to edit it or forward use.

I. INTRODUCCIÓN

La Ingeniería Química como la conocemos hoy en día, es el resultado de la conjunción de varias ciencias como la química, la física, las matemáticas, la termodinámica, entre otras; y de muchos estudios e investigaciones realizadas a lo largo de los siglos.

El primer indicio de un plan para impartir una nueva carrera con el nombre de Ingeniería Química se tiene en el año de 1888, en Manchester, Inglaterra. En este mismo año nace el primer curso de Ingeniería Química llamado “Course Ten”, en el Instituto de Tecnología de Massachussets, EU. Este curso duraba 4 años. A partir de estas metodologías de enseñanza se han ido creando nuevos planes de estudio y escuelas de Ingeniería Química alrededor de todo el mundo.

Como se sabe, dentro de la enseñanza y el desarrollo de la Ingeniería Química siempre se han visto envueltos numerosos cálculos que son complicados y muy largos.

Para mejorar esto, primeramente se inventaron las reglas de cálculo, las cuales ayudaban en la estimación de funciones trigonométricas y logarítmicas.

Posteriormente, para agilizar los cálculos, surgieron las calculadoras de bolsillo (1970), que superaban a sus predecesoras la Pascalina y la calculadora electromecánica de Herman Hollerith, y además junto con las reglas de cálculo simplificaban aún más los cálculos.

Años más tarde surgieron las computadoras personales, que con cuantiosas herramientas como hojas de cálculo y lenguajes de programación, ayudaron a reducir en gran cantidad la velocidad y la exactitud de resolución de los problemas.

Para 1981, surgieron el sistema operativo MS-DOS para las computadoras IBM y los primeros simuladores como el DESIGN II, ASPEN, SIMSCI(PROII), HYSIM Y CHEMCAD. Estos ya eran programas específicos para Ingeniería Química.

A lo largo del siglo pasado se han desarrollado potentes programas como procesadores de texto, hojas de cálculo, administradores de bases de datos, paquetes de dibujo y diseño gráfico, además de los incontables lenguajes de programación que nos permiten crear aplicaciones que den solución a nuestras propias necesidades.

Las computadoras, gracias a los lenguajes de programación y a la facilidad que representa que sean programadas con estas herramientas, han sido de gran utilidad para realizar cálculos que en otros tiempos hubieran sido realizados en meses y que ahora podemos hacerlos en segundos.

En un principio, estos programas, lenguajes y el sistema operativo eran muy lineales y poco interactivos, ya que el operador necesitaba saber la sintaxis de los comandos que iba utilizar para abrir los programas, los documentos, las carpetas, etc. Con el tiempo se fueron mejorando hasta crear un sistema operativo que sería totalmente gráfico, fácil de usar, con botones que ejecutaran los comandos que antes tenían que ser escritos y ejecutados sin necesidad de conocer la sintaxis de tantos comandos para operarlo, con imágenes de fondo, entre otras cosas.

Simultáneamente, también las paqueterías evolucionaron y se crearon procesadores de texto con muchas más herramientas que antes, hojas de cálculo con más funciones, programas de diseño tanto en 2 dimensiones como en 3, y sobre todo que estos programas ya manejan un ambiente más gráfico y más amigable.

Igualmente que los programas y las paqueterías han evolucionado, también los lenguajes han evolucionado mucho. Los primeros lenguajes manejaban un ambiente totalmente lineal o “top-down” como suele ser llamada ese tipo de

programación y no muy amigable, todos los datos tenían que ser alimentados y su visualización solo era en líneas.

Ahora, los lenguajes de programación presentan más formas de programación y la posibilidad de ser vinculados con otros para realizar programas más versátiles y más amigables.

Actualmente, estos lenguajes cuentan con programación modular y programación orientada a objetos, las cuales permiten realizar aplicaciones muy gráficas, muy interactivas, además que se reduce el espacio de código de programación y el espacio en memoria. Hoy en día los programas más visuales y más interactivos son una realidad, ya que con todo lo que se ha logrado se han desarrollado paqueterías de programación con un enfoque visual como Visual Fortran, Microsoft Visual Studio el cual incluye Visual C++, Visual Basic, Visual Fox Pro. Todos basados en sus antecesores, pero con mayores herramientas, mejores ambientes de programación y la facilidad de ser vinculado con otras paqueterías como hojas de cálculo, procesadores de texto y bases de datos; lo cual también ayuda a crear programas más versátiles, más amigables, comparables con los grandes simuladores y a un costo mucho más bajo que las licencias de cualquier simulador.

I.1 Visual Fox Pro

Microsoft Visual FoxPro, uno de los miembros de la familia Visual Studio de productos de programación, es un sistema de administración de bases de datos orientadas a objetos que permite crear soluciones empresariales, didácticas y científicas. Además gracias a su ambiente permite la creación de soluciones para el área de ingeniería.

Este potente entorno de programación orientado a objetos para la creación de bases de datos y la programación de aplicaciones es una útil herramienta en la creación de programas en los cuales se quiera utilizar base de datos que permitan reducir el espacio en código, o que permitan extraer datos para cálculos o para

cualquier cosa que se necesite. Además al igual que sus similares, es posible la vinculación con Excel y con Microsoft Graph, lo cual hace que sea posible crear aplicaciones más versátiles y con más recursos.

I.2 Tutorial de Cristalización

Este tutorial pretende aprovechar las bondades de éste lenguaje de programación y ser una herramienta que permita que el proceso de enseñanza aprendizaje sea ilustrativo, efectivo e incluso divertido.

En este caso para el tema de “Cristalización” que se imparte en el módulo cuarto de la Carrera de Ingeniería Química de esta universidad, y que pretende contar con herramientas que permitirán hacer cálculos de balances de materia y energía en un cristalizador, tanto por enfriamiento como por evaporación. Aprovechando la capacidad que tiene este lenguaje de programación de usar bases de datos para las tablas de Vapor que serán necesarias para el balance de energía, para las correlaciones de los cristales tanto para gráficos de temperatura contra concentración, como para los gráficos entalpía contra concentración, y además para los datos de mallas Tyler utilizados para la solución de la ley de McCabe.

También se aprovecha la diversidad de tipos de programación que tiene. De tal forma que el programa contempla los tres tipos: “top-down” o lineal, modular y orientada a objetos. Esto ayudará a que el ambiente sea más amigable y el programa sea más versátil.

Además, se explota también la facilidad de usar el Microsoft Graph, con la finalidad de presentar gráficos informativos acerca de los cristales que soporta el programa. Y también la posibilidad de vincular el programa con Microsoft Excel para la presentación de resultados en forma de tabla y contemplando etapas o iteraciones en el caso de necesitarlas.

II. GENERALIDADES SOBRE EL TEMA

II.1 CRISTALIZACIÓN

Fenómeno mediante el cual se produce la formación de un cristal por enfriamiento de un cuerpo fundido, o enfriamiento de un cuerpo en estado de vapor, o sobresaturación de una solución de un cuerpo en un solvente, sea: a) por evaporación de su solvente; b) por enfriamiento de la solución. La cristalización por sobresaturación se considera como un proceso de separación sólido-líquido (Algunas veces Sólido-líquido-vapor, como en el caso de la cristalización por evaporación) en el que hay transferencia de masa de un soluto de la solución líquida a una fase cristalina sólida pura. Es un proceso donde se forman partículas sólidas a partir de una fase líquida homogénea

Este último es el de mayor importancia comercial. En esta modalidad la solución se concentra y casi siempre se enfría hasta que la concentración del soluto es superior a su solubilidad a dicha temperatura. Entonces, el soluto sale de la solución formando cristales casi puros.

En la cristalización comercial no solo interesa el rendimiento y la pureza del cristal, sino también la forma y el tamaño de los mismos. Normalmente se desea que los cristales tengan tamaño uniforme. La uniformidad del tamaño es indispensable para evitar apelmazamientos en el empaque, para facilitar la descarga, el lavado, el filtrado y para un comportamiento uniforme en su uso.

II.2 Tipos de geometría cristalina.

Un cristal se puede definir como un sólido formado por átomos, iones o moléculas, que guardan una distribución ordenada y repetitiva. Es una de las formas de la materia más altamente organizadas. Los átomos, iones o moléculas están situados en redes tridimensionales o cristalinas. Las distancias interatómicas en un

crystal en estos planos imaginarios o redes cristalinas, así como los ángulos entre estos planos, se miden por difracción de rayos x.

Los cristales se muestran como poliedros de caras planas y vértices agudos. Los tamaños relativos de las caras y de los bordes de diferentes cristales de un mismo material pueden diferir bastante. Sin embargo, los ángulos entre las cara equivalentes de todos los cristales de un mismo material, son siempre iguales y característicos del mismo. De esta forma, los cristales se clasifican con base en los ángulos interfaciales.

Existen 7 clases de cristales, dependiendo de la distribución de los ejes a los que se refieren los ángulos:

1. Sistema cúbico. Tres ejes iguales que forman ángulos rectos entre sí.
2. Sistema tetragonal: Tres ejes que forman ángulos rectos entre sí, con un de los ejes más largo que los otros dos.
3. Sistema ortorrómbico: tres ejes a ángulos rectos entre sí, todos de tamaño diferente.
4. Sistema hexagonal: Tres ejes iguales en un plano formando ángulos de 60° entre sí y un cuarto eje formando un ángulo recto con este plano y no necesariamente de la misma longitud.
5. Sistema monoclinico: Tres ejes desiguales, dos a ángulos rectos en un plano y el tercero formando cierto ángulo con dicho plano.
6. Sistema triclinico: Tres ejes desiguales que forman ángulos desiguales entre si que no son de 30° , 60° ni 90° .
7. Sistema trigonal: Tres ejes iguales con la misma inclinación.

II. 3 Solubilidad de Equilibrio en la Cristalización

El equilibrio en la cristalización se alcanza cuando la solución o el licor madre está saturado. Esto se representa mediante una curva de solubilidad. La solubilidad

depende principalmente de la temperatura, mientras que la presión tiene un efecto despreciable sobre ella. Los datos se expresan en forma de curvas en las que se grafica la solubilidad en unidades convenientes en función de la temperatura. La solubilidad en la mayoría de las sales aumenta ligera o notablemente al aumentar la temperatura.

II.4 Rendimientos y Balances de Materia y de Energía en la Cristalización

II.4.1 Rendimientos y balances de materia.

En la mayoría de los procesos industriales de cristalización, la solución y los cristales sólidos están en contacto durante el tiempo necesario para alcanzar un equilibrio. Por consiguiente, el licor madre se encuentra saturado a la temperatura final del proceso y puede determinarse la concentración final del soluto en la solución a partir de la curva de la solubilidad (Fig. 2.1). Entonces el rendimiento de cristales

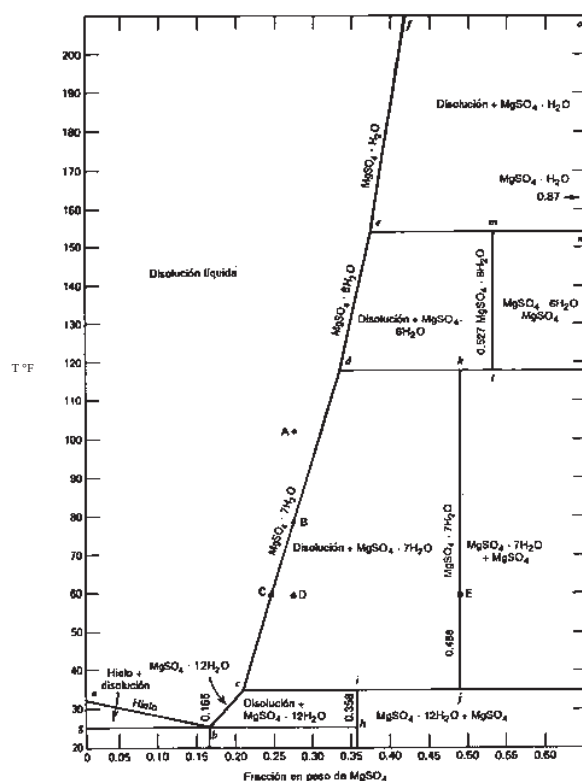


Figura 2.1

de un proceso de cristalización se puede calcular con solo conocer la concentración inicial del soluto, la temperatura final y la solubilidad a esa temperatura.

Los balances de material se efectúan mediante cálculos bastante simples cuando los cristales de soluto son anhidros. Cuando los cristales están hidratados, parte del agua de la solución se une a los cristales hidratados. De cualquier manera, el balance de materia en un cristalizador se establece de acuerdo al siguiente diagrama de bloques:

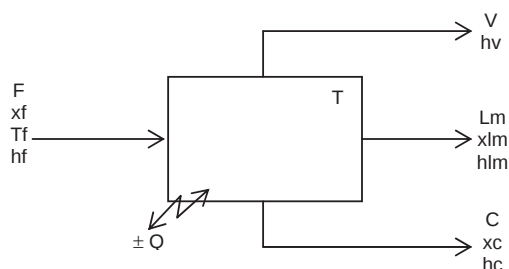


Figura 2.2

Balance General de Materia

$$F = C + Lm + V$$

Balance Individual de Materia

$$F \cdot x_f = C \cdot x_c + Lm \cdot x_{lm} + V \cdot x_v$$

Donde:

F: Flujo másico de alimentación

C: Flujo másico del cristal producido

Lm: Flujo másico del licor madre que sale como producto

V: Flujo másico de vapor (en el caso de haber evaporación).

x_f , x_c , x_{lm} , x_v : Son la fracción másica del soluto en las corrientes de alimentación, cristal producido, licor madre y vapor, respectivamente.

Estos dos balances se resuelven simultáneamente para encontrar los flujos de producto.

II.4.2 Efectos térmicos y balances de calor en la cristalización.

Cuando se disuelve un compuesto cuya solubilidad aumenta al elevarse la temperatura, se presenta una absorción de calor llamada *calor de disolución*. Cuando la solubilidad del compuesto disminuye al aumentar la temperatura, su disolución va acompañada de un desprendimiento de calor. La mayoría de los valores de calor de disolución se expresan como variación de entalpía de soluto.

En la cristalización ocurre lo contrario de la disolución. En el equilibrio, el calor de cristalización es igual al negativo del calor de disolución a la misma concentración de la solución. Si el calor de dilución de la solución saturada hasta dilución infinita es pequeño y se puede despreciar, se usa entonces el negativo del calor de disolución a dilución infinita como calor de cristalización.

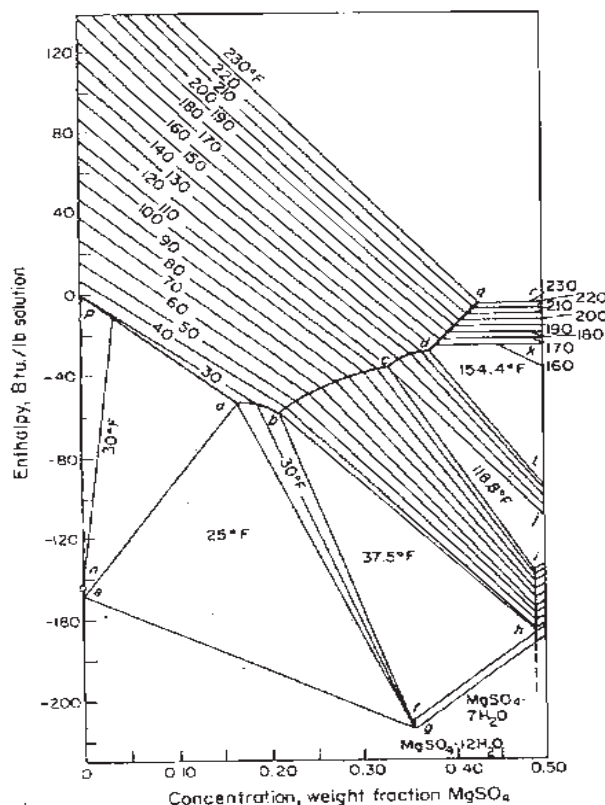


Figura 2.3

El método más satisfactorio para el cálculo de efectos térmicos durante un proceso de cristalización probablemente sea el que se basa en el uso de las gráficas entalpía-concentración (Fig. 2.3) de las soluciones con las diversas fases sólidas presentes en el sistema. No obstante, hay muy pocas gráficas disponibles, entre ellas: cloruro de calcio-agua, sulfato de magnesio-agua, sulfato ferroso-agua y sulfato de sodio-agua. Cuando se dispone de la gráfica, se aplica el siguiente procedimiento: se lee en la gráfica la entalpía H_f de la solución de alimentación a la temperatura inicial, La entalpía H_c para la mezcla total de cristales y H_{lm} del licor madre a la temperatura final. Si hay evaporación, La entalpía H_v del vapor de agua a la temperatura final obtenida de tablas de vapor. Entonces el calor total absorbido es:

$$Q = L_m * H_{lm} + C * H_c + V * H_v - F * H_f$$

Si Q es positivo, es necesario añadir calor al sistema. Si es negativo, se desprende calor.

II.5 Equipo para la Cristalización

II.5.1 Introducción y clasificación de los cristalizadores

Los cristalizadores se clasifican en cuanto a su operación en continuos y por lotes. La operación por lotes se utiliza en aplicaciones especiales: la operación continua de los cristalizadores es la más usual.

La cristalización no puede ocurrir sin una sobresaturación. Una de las principales funciones de un cristizador es la de causar la formación de una solución sobresaturada. Los equipos de cristalización pueden clasificarse con base en el método empleado para producir la sobresaturación como: 1) sobresaturación producida por enfriamiento de la solución con evaporación despreciable (Cristalizadores tanque y por lotes); 2) sobresaturación producida por evaporación del disolvente con poco enfriamiento o sin enfriamiento evaporadores-cristalizadores;

3) Sobresaturación por combinación de enfriamiento y evaporación en evaporadores adiabáticos (Cristalizadores al vacío).

En cristalizadores que producen sobresaturación por enfriamiento, las sustancias deben tener una curva de solubilidad que disminuya de manera apreciable con la temperatura. Cuando la curva de solubilidad cambia poco con la temperatura, como en el caso de la sal común, casi siempre se evapora disolvente para producir la sobresaturación. Algunas veces también se aplica una evaporación con cierto grado de enfriamiento. En el método de enfriamiento adiabático al vacío, una solución caliente se somete a vacío para que el disolvente se evapore de manera repentina y la solución se enfríe adiabáticamente. Este método para la sobresaturación es el más importante para producción a gran escala.

Otro método de clasificación para cristalizadores, agrupa las unidades de acuerdo con el método para mantener en suspensión los cristales. Entre ellos pueden citarse los cristalizadores donde la suspensión se agita en un tanque, se hace circular por medio de un intercambiador de calor o en un intercambiador con raspadores de superficie.

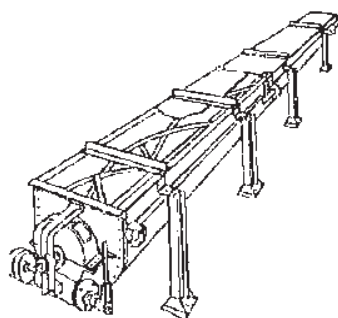
Una diferencia importante en muchos cristalizadores comerciales es la manera en la que el líquido sobresaturado está en contacto con los cristales en crecimiento. En el *método de circulación de magma*, la totalidad del magma de cristales y el líquido sobresaturado circulan a través de las etapas de sobresaturación y cristalización sin separar al sólido y al líquido en dos corrientes. La cristalización y la sobresaturación se verifican simultáneamente en presencia de los cristales. En el sistema llamado *método de circulación de líquido*, una corriente separada del líquido sobresaturado se hace pasar a través de un “lecho fluidizado” donde crecen los cristales y se forman otros nuevos por nucleación. Después, el líquido saturado se hace pasar a través de una zona de evaporación o enfriamiento para volver a producir una sobresaturación y se recircula.

II.5.2. Cristalizadores de tanque.

La cristalización en tanques consiste en enfriar soluciones saturadas en tanques abiertos. Después de cierto tiempo, se drena el licor madre y se extraen los cristales. En este método es difícil controlar la nucleación y el tamaño de los cristales. Además, los cristales contienen cantidades considerables del licor madre, por otra parte, los costos de mano de obra son elevados. En algunos casos, el tanque se enfría por medio de serpentines o chaquetas y se usa un agitador para lograr una mejor velocidad de transferencia de calor; sin embargo, puede haber acumulación de cristales en las superficies de estos dispositivos. Este tipo de equipo tiene aplicaciones limitadas y algunas veces se usa para la manufactura de productos químicos de alto valor y derivados farmacéuticos.

II.5.3. Cristalizadores con raspadores de superficie.

Un tipo de cristalizador con raspadores de superficie es el de Swenson – Walker (Fig. 2.4), que consiste en una artesa abierta de 0.6m de ancho con fondo semicircular y chaqueta de enfriamiento en el exterior. La rotación a baja velocidad



CRISTALIZADOR
SWENSON-WALKER

Figura 2.4

de un agitador en espiral mantiene los cristales en suspensión. Las aspas pasan cerca de las paredes y rompen los depósitos que se forman en la superficie de enfriamiento. Por lo general, el producto tiene una distribución de tamaños de cristal bastante amplia.

En el cristalizador de tubo doble con raspadores, el agua de enfriamiento pasa por el espacio anular. Un agitador adaptado con raspadores de resorte que limpian la pared y proporcionan un buen coeficiente de transferencia de calor. Este modelo se llama *Votator* y se usa en la cristalización de helado y para la plastificación de margarina.

II.5.4. Evaporador –Cristalizador con circulación de líquido.

En este tipo de cristalizador, la sobresaturación se produce por evaporación. El líquido circulante se extrae por la bomba de tornillo hacia el interior del tubo del calentador por condensación de vapor de agua. El líquido caliente fluye después hacia el espacio de vapor donde se produce una evaporación repentina que causa sobresaturación. El vapor de salida se condensa, el líquido sobresaturado fluye hacia el tubo de bajada y después asciende a través del lecho de cristales fluidizados y agitados, que de esta manera crecen. El líquido saturado de salida vuelve al calentador como corriente de recirculación, donde se une a la alimentación de entrada. Los cristales grandes se sedimentan y el producto se extrae como suspensión de cristales de licor madre. Este modelo se llama también *Cristalizador Oslo* (Fig. 2.5 a).

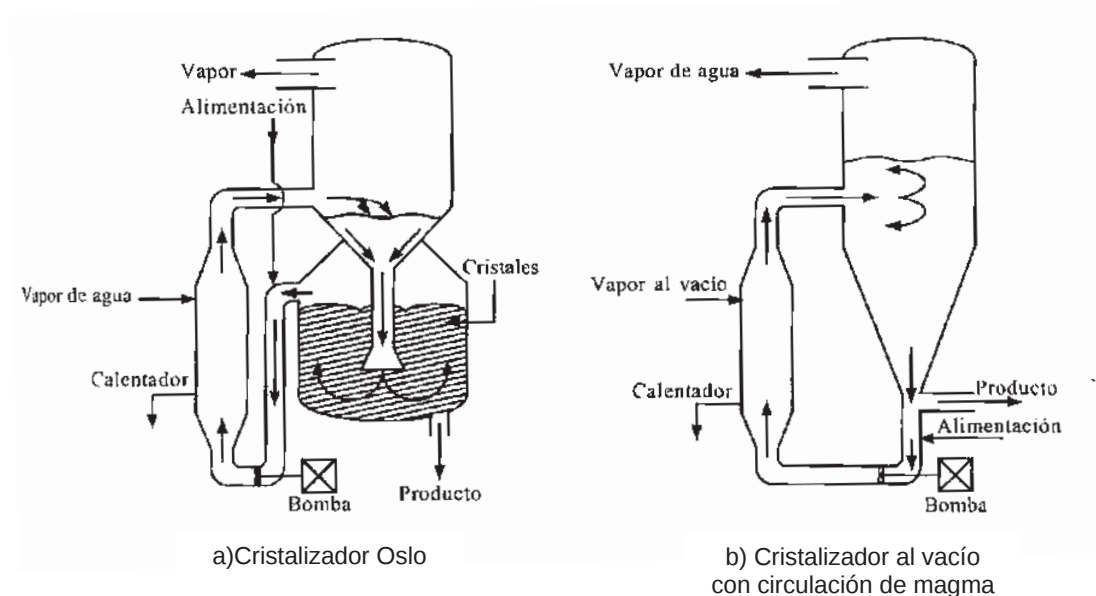


Figura 2.5

II.5.5. Cristalizador al vacío con circulación de magma.

En este modelo de cristalizador (Fig. 2.5b), el magma o suspensión de cristales circula por fuera del cuerpo principal del aparato por medio de un tubo de circulación o bomba en espiral. El magma fluye a través de un calentador, donde su temperatura se eleva de 2 a 6K. Entonces, el licor calentado se mezcla con la suspensión del cuerpo principal y se produce una ebullición en la superficie del líquido, misma que causa sobresaturación en el líquido arremolinado cerca de la superficie, provocando depósitos en los cristales suspendidos de esta zona, que salen por la tubería de circulación, mientras los vapores salen por la parte superior. El vacío se produce con un eyector de chorro de vapor.

II.6 TEORÍA DE LA CRISTALIZACIÓN

II.6.1 Introducción y teorías de la nucleación

II.6.1.1. Introducción.

Cuando se presenta cristalización en una mezcla homogénea, se forma una nueva fase sólida. El conocimiento de los mecanismos de formación de los cristales y su posterior crecimiento resulta muy útil en el diseño y operación de los cristalizadores, y diversos trabajos experimentales y teóricos ayudan a comprender mejor la cristalización. No obstante, las diferencias entre el comportamiento estimado y el real en los cristalizadores comerciales todavía son bastante grandes en algunos casos.

Se considera que el proceso total de cristalización en una solución sobresaturada consta de las etapas básicas de formación de núcleos (nucleación) y crecimiento de los cristales. Cuando la solución está libre de todo tipo de sólidos, ya sean extraños o del mismo material que cristaliza, entonces se requiere formación de núcleos antes de que los cristales puedan crecer. Durante su crecimiento se pueden formar otros nuevos. La fuerza impulsora para la nucleación y el crecimiento es la sobresaturación.

II.6.1.2. Teorías de la nucleación.

La *nucleación primaria* es el resultado de fluctuaciones rápidas localizadas a escala molecular en una fase homogénea. Las partículas o moléculas del soluto entran en contacto y forman aglomeraciones; algunas de estas adicionan más moléculas de soluto y comienzan a crecer, mientras que otras se desprenden y vuelven a su situación de moléculas individuales. El crecimiento de las aglomeraciones las transforma en cristales que continúan absorbiendo moléculas de soluto de la solución.

Este tipo de nucleación se llama *nucleación homogénea o primaria*. Cuanto mayor es el cristal menor es su solubilidad. La solubilidad de los cristales pequeños del orden de micrómetros es mayor que la de los cristales grandes. Los datos comunes de solubilidad se refieren a cristales grandes. Por consiguiente, un cristal pequeño puede estar en equilibrio en una solución sobresaturada. Si también esta presente un cristal grande, este crecerá y el pequeño se disolverá. El efecto del tamaño de las partículas es un factor importante en la nucleación. En la cristalización de magmas también hay un cierto grado de nucleación primaria.

Una de las primeras explicaciones cualitativas de la cristalización postulada por Miers, propone la formación de núcleos y de cristales en una solución sin sembrar.

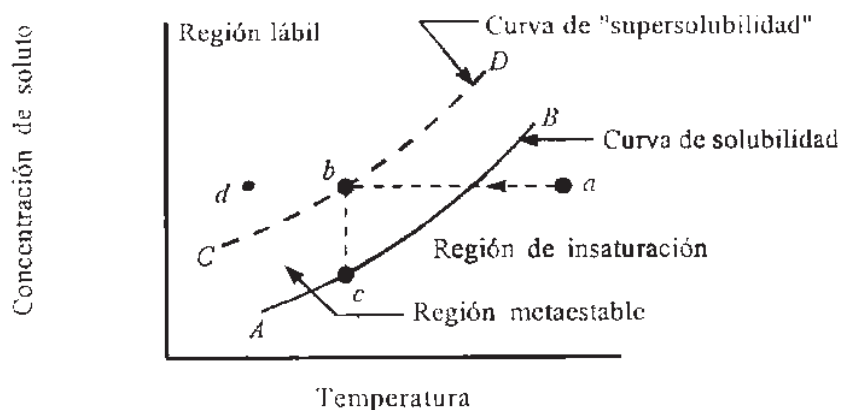


Figura 2.6

La figura 2.6 ilustra la teoría, donde la línea AB corresponde a la curva normal de solubilidad. Cuando se enfría una muestra de la solución desde el punto a, primero tiene que cruzar la curva de solubilidad. La muestra no cristalizará hasta superenfriarse en algún punto b, donde se inicia la cristalización y la concentración disminuye hasta el punto c si no continúa el enfriamiento. La curva CD, llamada *curva de supersolubilidad*, representa el límite en el que la formación de núcleos empieza de manera espontánea y, por tanto, en el que se puede iniciar la cristalización. Cualquier cristal de la región metaestable tendrá crecimiento. La tendencia actual considera a la curva de supersolubilidad como una zona donde la

velocidad de nucleación aumenta con gran rapidez. Sin embargo, el gran valor de la explicación de Miers radica en que postula que, cuanto mayor es el grado de sobresaturación, más grandes son las posibilidades de formación de núcleos.

La *nucleación secundaria o de contacto*, que es el método de nucleación más efectivo, se presenta cuando los cristales chocan entre sí, con las aspas del mezclador, con las paredes de la tubería o del recipiente de proceso. Es claro que esta nucleación depende de la intensidad de la agitación, pues se presenta a sobresaturación baja, donde la velocidad de crecimiento de los cristales tiene un valor óptimo para un buen tamaño de los mismos. Diversos experimentos han demostrado la existencia de este tipo de cristalización y también la han verificado en forma aislada. Es el método más efectivo y común en la cristalización de magmas. Se desconocen los mecanismos precisos de la nucleación de contacto y no se dispone de una teoría para predecir las velocidades.

II.6.2 Velocidad de crecimiento de cristales y la ley ΔL

II.6.2.1. Velocidad de crecimiento de cristales y coeficientes de crecimiento.

La velocidad de crecimiento de una cara cristalina es la distancia de desplazamiento por unidad de tiempo en dirección perpendicular a dicha cara. El crecimiento de cristales es un proceso de superposición de capas, y puesto que solo se puede verificar en la superficie exterior de la cara cristalina, el soluto debe ser transportado desde la solución general hasta dicha superficie. Las moléculas de soluto llegan a la superficie por difusión a través de la fase líquida. Se aplica entonces el coeficiente normal de transferencia de masa k_y . En la superficie cristalina se debe considerar la resistencia a la integración de las moléculas en la red espacial. Esta reacción en la superficie se verifica a velocidad finita y la totalidad del proceso consta de dos resistencias en serie. La solución debe estar sobresaturada para que tengan lugar las etapas de difusión y de reacción en la interfaz.

La ecuación para la transferencia de masa del soluto A, desde la solución general con concentración de sobresaturación en términos fracción mol de A igual a y_A , hasta la superficie del cristal, donde la concentración es y'_A , es:

$$\frac{\bar{N}_A}{A_i} = k_y (y_A - y'_A)$$

Donde k_y es el coeficiente de transferencia de masa en $\text{Kgmol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{fracción mol}$, $\bar{N}_A$ es la velocidad en kgmol A/s y A_i es el área de la superficie i en m^2 . Suponiendo que la velocidad de reacción en la superficie cristalina también depende de la diferencia de concentraciones

$$\frac{\bar{N}_A}{A_i} = k_s (y'_A - y_{Ae})$$

Donde k_s es un coeficiente de la reacción superficial en $\text{Kgmol/s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{fracción mol}$, y y_{Ae} es la concentración de saturación. Combinando las ecuaciones

$$\frac{\bar{N}_A}{A_i} = \frac{y_A - y_{Ae}}{\frac{1}{k_y} + \frac{1}{k_s}} = k(y_A - y_{Ae})$$

Donde K es el coeficiente total de transferencia.

Cuando el coeficiente de transferencia de masa k_y es muy grande, la reacción superficial es el factor que controla y $1/k_y$ es despreciable. Por otra parte, cuando el coeficiente de transferencia es muy pequeño, el factor que controla es la resistencia a la difusión.

II.6.2.2. La ley del ΔL del crecimiento de los cristales.

McCabe demostró que todos los cristales geoméricamente similares de un mismo material en una misma solución crecen a la misma velocidad. El crecimiento se mide como el aumento de longitud ΔL , en mm, de la dimensión lineal de un cristal. Este aumento de longitud se refiere a las distancias equivalentes desde el punto de vista geométrico de todos los cristales. El aumento es independiente del tamaño inicial de los cristales originales, siempre y cuando todos ellos estén sujetos a las mismas condiciones del medio circundante. Esta ley se deriva de la ecuación anterior en la que el coeficiente total de transferencia es igual para todas las caras de los cristales.

Matemáticamente esto equivale a:

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = G$$

Donde Δt es el tiempo en horas y la velocidad de crecimiento G es constante en mm/h. De esta forma, si D_1 es la dimensión lineal de cierto cristal al tiempo t_1 y D_2 corresponde al tiempo t_2 ,

$$\Delta L = D_2 - D_1 = G(t_2 - t_1)$$

El crecimiento total ($D_2 - D_1$) o ΔL es el mismo para todos los cristales.

La ley ΔL falla cuando los cristales reciben tratamientos diferentes según su tamaño. Se ha comprobado para muchos materiales, en especial cuando los cristales son inferiores a la malla 50 (0.3mm). Aún cuando esta ley no es aplicable a todos los casos, es bastante precisa en muchas situaciones.

II.6.3 Distribución de tamaños de cristales

Una de las primeras investigaciones enfocadas al estudio de la distribución de tamaños de cristales en cristalizadores continuos fue realizada por Montillon y Badger (1927) con $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Poco tiempo después McCabe (1929) analizó el problema de la distribución de tamaños de cristal y desarrollo la ley de ΔL , haciendo las siguientes suposiciones:

- Todos los cristales tienen la misma forma.
- Crecen invariantemente.
- La sobresaturación es constante a través del cristalizador.
- No hay nucleación.
- No hay clasificación de tamaños en el cristalizador
- La velocidad relativa entre los cristales y el licor permanece constante.

La masa de un cristal de un tamaño L característico esta dado por $\alpha \rho_c L^3$, donde α es un factor de forma volumétrica y ρ_c es la densidad del cristal. El número de cristales, dN , de tamaño L , en una masa dM es ahora:

$$dN = \frac{dM}{\alpha \rho_c L^3}$$

Asumiendo que no hay nucleación, el número de semillas dN_s de tamaño L_s , es igual al número de cristales de producto dN_p de tamaño L_p , por ejemplo:

$$\frac{dM_s}{\alpha \rho_c L_s^3} = \frac{dM_p}{\alpha \rho_c L_p^3} = \frac{dM_p}{\alpha \rho_c (L_s + \Delta L)^3}$$

Donde ΔL es el incremento de crecimiento, por lo tanto:

$$dM_p = \left(\frac{L_s + \Delta L}{L_s} \right)^3 dM_s$$

$$M_p = \int_0^{M_s} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_s} \right)^3 dM_s$$

Donde M_p es la cosecha de cristal producido obtenida de una siembra inicial de cristales de masa M_s .

McCabe reconoció que las condiciones ideales supuestas en esta derivación es improbable que sean alcanzadas en un cristalizador real. La temperatura y la sobresaturación son inevitables; el crecimiento invariante es comparativamente raro; las velocidades de crecimiento de cristal pueden ser dependientes de la velocidad de disolución, en tal caso los cristales grandes pueden crecer más rápido que los pequeños, y así sucesivamente. Sin embargo, una característica interesante de esta derivación es que la dependencia del crecimiento sobre la sobresaturación no necesita ser conocida. A pesar de sus limitaciones, la ley del ΔL provee un interesante acercamiento al desarrollo de la distribución de tamaños de cristales (CSD).

II.6.4 Distribución de tamaños de partícula

Un factor de gran importancia en el diseño de equipo de cristalización es la distribución de tamaños de partícula de los cristales obtenidos. Por lo general, los cristales secos se tamizan para determinar los tamaños de las partículas y se registra el porcentaje retenido en cada uno de los tamaños de malla. Las mallas o tamices que se usan son los estándares de Tyler, cuyas aberturas de hilos se encuentran tabuladas.

Los datos se grafican como diámetros de partícula (abertura de la malla de tamiz) en milímetros en función del porcentaje acumulado de cada tamaño, usando un papel de probabilidad aritmética.

En la figura siguiente (Fig. 2.7) se muestran los datos para partículas de urea en un cristalizador típico. Muchos de estos datos producen una línea casi recta en gran parte de la gráfica.

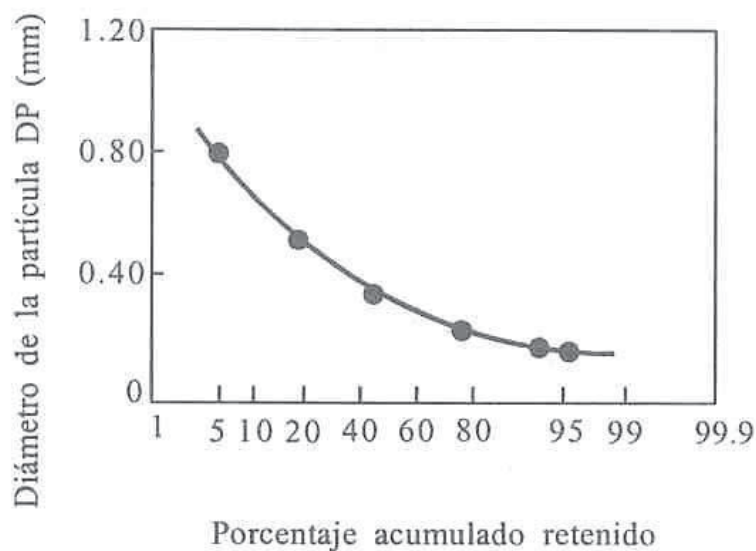


Figura 2.7

Un parámetro comúnmente usado para caracterizar la distribución de tamaños es el coeficiente de variación, CV, en forma de porcentaje.

$$CV = 100 \frac{DP_{16\%} - DP_{84\%}}{2 \cdot DP_{50\%}}$$

Donde $DP_{16\%}$ es el diámetro de la partícula con 16% retenido. Al expresar el coeficiente de variación y el diámetro medio de las partículas, se obtiene una descripción de la distribución de los tamaños si la línea es más o menos recta entre 90 y 10%. Para un producto extraído de un cristalizador con suspensión mezclada, el valor de CV alcanza un 50%. En un sistema de suspensión mezclada, el cristalizador se encuentra en estado estacionario y contiene magma mezclado con buena suspensión sin clasificación del producto y sin entrada de sólidos en la alimentación.

II.6. 5 Modelos de cristalizadores

Para analizar los datos de un cristalizador de suspensión mezclada, se necesita una teoría general que combine los efectos de la velocidad de nucleación, la velocidad de crecimiento y el balance de materia. Se han logrado bastantes avances al respecto y Randolph, Larson y colaboradores han investigado un modelo idealizado. Sus ecuaciones son bastante complicadas, pero permiten determinar algunos factores fundamentales de las velocidades de nucleación y crecimiento a partir de datos experimentales.

Primero, se obtiene una muestra del producto cristalino del cristalizador real y se procede a un análisis de tamaños de tamices; también se requieren los datos de densidad de la suspensión y tiempo de retención en el cristalizador. Transformando el análisis de tamaños a densidad de población de cristales de diferentes tamaños y graficando los datos, se obtiene la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento en mm/h, para las condiciones reales del cristalizador. Entonces se llevan a cabo experimentos para determinar las consecuencias de las variables de operación sobre las velocidades de nucleación y crecimiento. Se ha desarrollado un modelo de nucleación por contacto para el diseño de cristalizadores de magma, basado en experimentos de nucleación por contacto de partículas individuales.

II.7 ANÁLISIS DE GRADOS DE LIBERTAD PARA UN CRISTALIZADOR

Para establecer el número de Grados de Libertad de un cristalizador, primero se establece el modelo matemático de un cristalizador operado por evaporación y por enfriamiento según el diagrama siguiente, despreciando la corriente de vapor en el caso de la modalidad de enfriamiento:

Consideraciones:

No hay acumulación, no hay generación dentro del cristalizador.

Propiedades Físicas constantes.

Entradas = Salidas.

No se hace balance de momento.

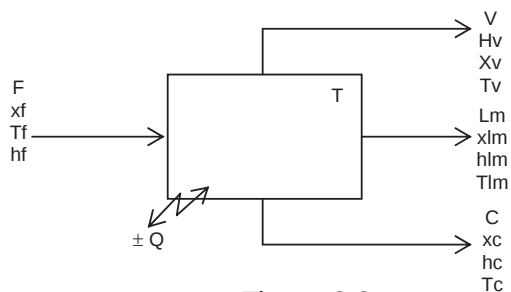


Figura 2.8

Balance Global de Materia:

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$F = C + Lm + V$	1	$F = C + Lm$	1

Balance de Materia por componente:

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$F \cdot x_f = C \cdot x_c + Lm \cdot x_{lm} + V \cdot x_v$	C - 1	$F \cdot x_f = C \cdot x_c + Lm \cdot x_{lm}$	C - 1

Balance de energía:

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$F \cdot h_f \pm Q = C \cdot h_c + L \cdot h_{lm} + V \cdot h_v$	1	$F \cdot h_f \pm Q = C \cdot h_c + L \cdot h_{lm}$	1

Ecuación de diseño del intercambiador de calor.

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$	1	$Q = U \cdot A \cdot \Delta T$	1

Entalpías de solución, cristal y de vapor.

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$H_F = H_F(x_F, T_F)$	4	$H_F = H_F(x_F, T_F)$	3
$H_V = H_V(T)$		$H_{Lm} = H_{Lm}(x_{Lm}, T)$	
$H_{Lm} = H_{Lm}(x_{Lm}, T)$		$H_C = H_C(x_C, T)$	
$H_C = H_C(x_C, T)$			

Coefficiente de Transferencia de Calor.

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$U = U(A, Q, T_F, T)$	1	$U = U(A, Q, T_F, T)$	1

Igualdades de Temperatura

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$T = T_V$	3	$T = T_{Lm}$	2
$T = T_{Lm}$		$T = T_C$	
$T = T_C$			

Una vez establecidas todas las ecuaciones del modelo, se cuenta el número total de ecuaciones para cada modalidad de operación:

Evaporación		Enfriamiento	
N_E	$C + 10$	N_E	$C + 8$

También es necesario contar el número total de variables en cada caso:

Evaporación		Enfriamiento	
$F, x_F, T_F, H_F, V, x_V, T_V, H_V, L_m, x_{Lm}, T_{Lm}, H_{Lm}, C, x_C, T_C, H_C, Q, A, U, T$	$16 + 4(C - 1)$	$F, x_F, T_F, H_F, L_m, x_{Lm}, T_{Lm}, H_{Lm}, C, x_C, T_C, H_C, Q, A, U, T$	$10 + 3(C - 1)$

Ahora se hace la resta del número de variables menos número de ecuaciones para obtener el número de grados de libertad de ambas formas de cristalización, estos son:

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$16 + 4 (C - 1) - C - 10$	$3C + 2$	$13 + 3 (C - 1) - C - 9$	$2C + 2$

Como la C es igual al número de componentes, se sustituye $C = 2$ y se obtiene:

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$3 \cdot 2 + 2$	8	$2 \cdot 2 + 2$	6

Para satisfacer los grados de libertad se seleccionan las siguientes variables a especificar para cada caso de operación:

Evaporación	No.	Enfriamiento	No.
$F, x_F, T_F, T, U, V, x_V, x_C$	$8 - 8 = 0$	F, x_F, T_F, T, U, x_C	$6 - 6 = 0$

Como se puede observar en ambos casos los grados de libertad están satisfechos, esto indica que se pueden solucionar los problemas de cristalización si se tienen como datos las variables seleccionadas arriba.

II.8 PROBLEMA TÍPICO DE CRISTALIZACIÓN

Esta sección está dedicada a describir el proceso que se sigue para la solución de un problema típico de cristalización de manera manual, en el que envuelve un enfriamiento con vacío, de manera que también se tiene una evaporación.

Problema. A un cristalizador por evaporación, se alimentan 18150kg/hr, de una solución con un 25% en peso de $MgSO_4$. La temperatura a la cual entra la alimentación al evaporador es de 200°F, en el cristalizador se presenta una evaporación de 6800kg/hr y se mantiene una presión de vacío, cuya temperatura corresponde a 130°F. El coeficiente de transferencia de calor para este tipo de cristalizador es de $1560W/m^2 \text{ } ^\circ C$. Determine:

- 1) La composición del cristal formado.
- 2) La velocidad de producción del cristal.

- 3) El rendimiento.
- 4) La cantidad de energía alimentada o rechazada.
- 5) El área de transferencia de calor del cristizador.

Primero se ratifica que los grados de libertad se satisfacen con los datos proporcionados en el enunciado.

$$F = 18150 \text{ kg/hr}$$

$$X_F = 0.25$$

$$T_F = 200^\circ\text{F}$$

$$T = 130^\circ\text{F}$$

$$V = 6800 \text{ kg/hr}$$

$$U = 1560 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$$

$X_V = 0$, siempre es 0 por que el vapor sale libre de sales.

Sustituyendo valores, el balance general de masa queda:

$$C + L = F - V = 18150 - 6800 = 11350 \text{ kg/hr} \quad (1)$$

De igual forma, el balance de materia individual queda:

$$18150 \cdot 0.25 = C \cdot x_c + L_m \cdot x_{lm} + 6800 \cdot 0$$

Como se puede observar, para poder resolver este sistema de ecuaciones, faltan los valores de x_c y x_{lm} .

Para obtener el valor de x_c , primero se consulta la gráfica de solubilidad para ver que especie se forma a la temperatura de 130°F .

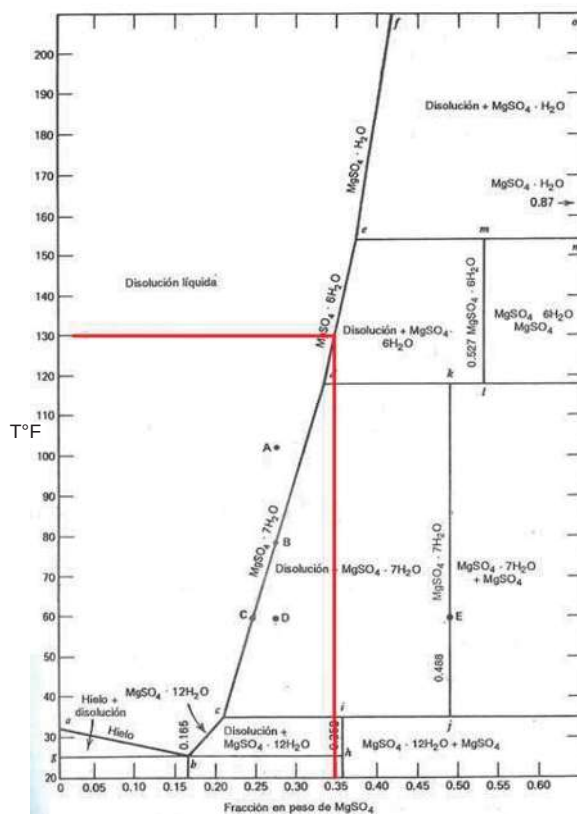


Figura 2.9

Se observa que a esta temperatura se obtiene el cristal de $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de manera que para calcular la x_C , se establece una relación de pesos moleculares de la sal anhidra MgSO_4 entre la sal hidratada $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Esto es, siendo el peso molecular del MgSO_4 igual a 120g/gmol y el del $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 228g/gmol, se obtiene:

$$x_C = \frac{120}{228} = 0.5263$$

Para la x_{Lm} se consulta la gráfica a una temperatura de 130°F, y se busca la intercepción con la línea de saturación. Para este caso se observa que corresponde a una x_{Lm} igual a 0.35.

Con esta información el balance de materia individual se reorganiza de la siguiente manera:

$$4537.5 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = C \cdot 0.5263 + L_m \cdot 0.35 \quad (2)$$

De esta manera se tiene un sistema lineal de 2 ecuaciones y dos variables. Para resolver por sustitución, se rearregla la ecuación 1 de la siguiente manera.

$$C = 11350 - L_m \quad (1')$$

Ahora, se sustituye la ecuación 1' en la ecuación 2.

$$4537.5 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = (11350 - L_m) \cdot 0.5263 + L_m \cdot 0.35$$

Se despeja la ecuación en términos de L_m , obteniéndose:

$$L_m = \frac{5973.505 \frac{\text{kg}}{\text{hr}} - 4537.5 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}}{0.5263 - 0.35} = 8145.2353 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$$

Se sustituye ahora el valor de L_m en la ecuación 1' y se obtiene:

$$C = (11350 - 8145.2353) \frac{\text{kg}}{\text{hr}} = 3204.7647 \frac{\text{kg}}{\text{hr}}$$

El rendimiento se calcula mediante la relación de cristal alimentado entre cristal producido, de la siguiente manera:

$$\text{rendimiento} = \frac{C \cdot x_C}{F \cdot x_F} = \frac{3204.7647 \cdot 0.5263}{18150 \cdot 0.25} = 0.3717$$

El balance de energía es:

$$Q = C \cdot h_c + L \cdot h_{lm} + V \cdot h_v - F \cdot h_f$$

Para la solución del balance se necesitan las entalpías de solución de alimentación, de solución de salida, de cristal y de vapor.

Para la entalpía de vapor, se consultan las tablas de vapor a 130°F, obteniendo un valor de 1113.75 Btu/lb, se multiplica por el factor de 2.3261 para convertir en kJ/kg, y se obtiene un valor de 2590.25 kJ/kg.

Para la entalpía de la solución de alimentación, del licor madre producido y de cristal producido, se consulta la gráfica:

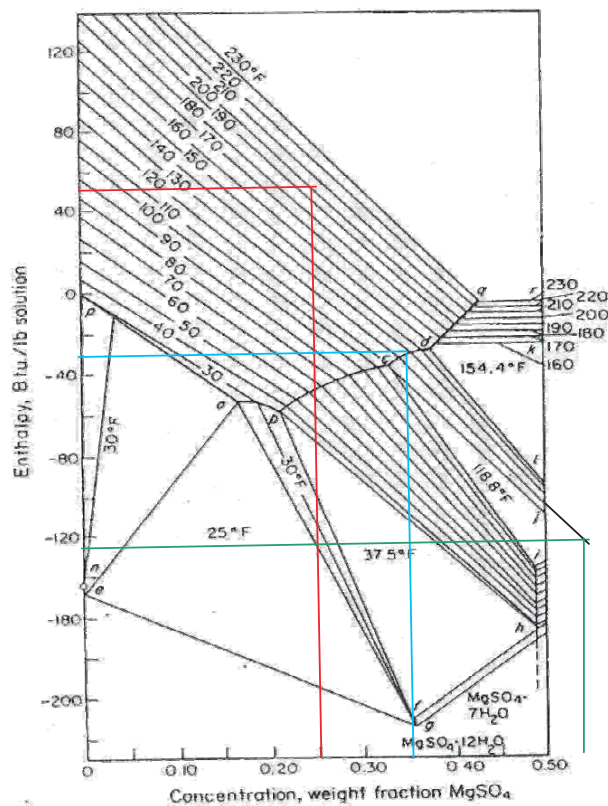


Figura 2.10

De esta manera se obtienen los valores para las entalpías siguientes:

$H_F = 54 \text{ Btu/lb} = 125.6094 \text{ kJ/kg}$ a una $T_F = 200^\circ\text{F}$ y una $x_F = 0.25$

$$H_{Lm} = -32 \text{ Btu/lb} = -74.4352 \text{ kJ/kg}$$
 a una $T = 130^\circ\text{F}$ y una $x_{Lm} = 0.35$

$$H_C = -122 \text{ Btu/lb} = -273.7842 \text{ kJ/kg}$$
 a una $T = 130^\circ\text{C}$ y una $x_C = 0.5263$

El balance de Energía quedaría como sigue:

$$Q = 3204.7647 \cdot (-273.7842) + 8145.2353 \cdot (-74.4352) + 6800 \cdot 2590.25 - 18150 \cdot 125.6094$$

$$Q = 13850183.2318197 \text{ kJ/hr}$$

Para el cálculo del área de transferencia se hace uso de la ecuación de diseño de evaporadores o cristalizadores.

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

Despejando para el área:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T}$$

Sustituyendo valores el área queda:

$$A = \frac{13850183.2318197 \text{ kJ/hr}}{5619.4622 \text{ kJ/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot (93.33 - 54.44)^\circ\text{C}} = 63.35 \text{ m}^2$$

II.9 PROBLEMA TÍPICO DE TAMICES TYLER (Ley del ΔL de McCabe)

Un problema típico de tamices Tyler consiste en resolver la ecuación de McCabe, por métodos de prueba y error, para encontrar el crecimiento promedio de cristal ΔL para una determinada especie y así poder calcular la velocidad de crecimiento del cristal o el tiempo de residencia, además del volumen del cristalizador.

Para poder llevar a cabo este análisis se debe contar con los datos del número de malla Tyler utilizado y el porcentaje de retención de cristal en cada malla. Además se debe contar con la cantidad de cristales producidos, la cantidad de cristales sembrados, la densidad y el tiempo de retención o la velocidad de crecimiento.

La ecuación a resolver es la siguiente:

$$\int_0^{m_p} dm_p = \int_0^{m_s} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_s} \right)^3 dm_s$$

$$m_p = \int_0^{m_s} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_s} \right)^3 dm_s$$

Problema. En un cristalizador continuo se producen 11340kg/hr de sólidos en forma cúbica. Para que se pueda alcanzar el tamaño adecuado del cristal, se siembran constantemente 2270kg/hr de cristales cuya distribución de tamaño

aparece en la siguiente tabla. El tiempo de residencia de los sólidos dentro del cristizador es de 2 horas. Con los datos existentes calcule:

- La distribución del cristal producido.
- La velocidad de crecimiento promedio

Malla Tyler	Fracción en peso retenida
65	0
80	0.117
100	0.262
115	0.314
150	0.274
170	0.032
200	0.001

Tabla 2.1

Para la solución del problema es necesario consultar la siguiente tabla de tamices Tyler para obtener los datos referentes a la apertura de malla para cada número de malla proporcionado.

Apéndice C-8 Tamaños normales de mallas Tyler.

$\text{Intervalo} = \sqrt[4]{2}$

$\text{Intervalo normal} = \sqrt[4]{2}$

Apertura, plg	Apertura, plg	Apertura, mm	Número de malla	Diámetro del alambre, plg
1.050	1.050	26.67	...	0.148
	0.883	22.43	...	0.135
0.742	0.742	18.85	...	0.135
	0.624	15.85	...	0.120
0.525	0.525	13.33	...	0.105
	0.441	11.20	...	0.105
0.371	0.371	9.423	...	0.092
	0.312	7.925	20	0.088
0.263	0.263	6.680	30	0.070
	0.221	5.613	36	0.065
0.185	0.185	4.699	40	0.065
	0.156	3.962	50	0.044
0.131	0.131	3.327	60	0.036
	0.110	2.794	70	0.0326
0.093	0.093	2.362	80	0.032
	0.078	1.981	90	0.033
0.065	0.065	1.651	100	0.035
	0.055	1.397	120	0.028
0.046	0.046	1.168	140	0.025
	0.0390	0.991	160	0.0235
0.0328	0.0328	0.833	200	0.0172
	0.0276	0.701	240	0.0141
0.0232	0.0232	0.589	280	0.0125
	0.0195	0.495	320	0.0118
0.0164	0.0164	0.417	350	0.0122
	0.0138	0.351	420	0.0100
0.0116	0.0116	0.295	480	0.0092
	0.0097	0.248	600	0.0070
0.0082	0.0082	0.208	650	0.0072
	0.0069	0.175	800	0.0056
0.0058	0.0058	0.147	1000	0.0042
	0.0049	0.124	1150	0.0038
0.0041	0.0041	0.104	1500	0.0026
	0.0035	0.088	1700	0.0024
0.0029	0.0029	0.074	2000	0.0021
	0.0024	0.061	2300	0.0016
0.0021	0.0021	0.053	2700	0.0016
	0.0017	0.043	3250	0.0014
0.0015	0.0015	0.038	4000	0.0010

Figura 2.11

De la tabla se toman los valores de apertura de malla en mm y se multiplican por mil para manejarlos en micrómetros (μm) para mayor comodidad. Además es conveniente calcular el L_s para cada número de malla sacando un promedio de la resta de la apertura de la malla n-1 menos la apertura de la malla n para cada dato exceptuando, obviamente, el primer dato. Haciendo esto los datos aumentan según la siguiente tabla:

Malla Tyler	Fracción Retención ΔM_s	Apertura de malla en μm (micrómetros)	Ls Tamaño Promedio en μm $L_s = (A_{m_{n-1}} + A_{m_n})/2$
65	0	208	0
80	0.117	176	192
100	0.262	147	161.5
115	0.314	124	135.5
150	0.274	104	114
170	0.032	88	96
200	0.001	74	81

Tabla 2.2

También con los datos de Cristales producidos y cristales sembrados se calcula la relación:

$$\frac{\Delta M_p}{\Delta M_s} = \frac{\text{Cristal producido}}{\text{Cristal Sembrado}} = \frac{11340 \text{ Kg/hr}}{2270 \text{ Kg/hr}} = 5$$

Con estos datos, se supone un valor de ΔL (en este problema igual a 135.5 micrómetros), y mediante la ecuación de la ley de McCabe se calcula el ΔM_p para cada par de datos y se suman. Esta suma debe ser igual que la relación de cristal producido por cristal sembrado.

Para cumplir esto la ecuación de la ley de McCabe se rearrregla de la siguiente manera:

$$f(\Delta L) = \sum_{i=1}^n \left(\left(1 + \frac{\Delta L}{L_s} \right)^3 \Delta M_s \right) - \Delta M_p$$

De esta manera, la ecuación queda como una función de ΔL , y al evaluarla mediante un método de prueba y error, como Newton-Raphson, lo cual es necesario ya que se trata de una ecuación no lineal, se evalúa la restricción de la sumatoria de $\Delta M_p = 5$ y además dentro del cálculo del método numérico de Newton-Raphson se evalúa otro criterio de convergencia de un error que en este caso se fijará menor o igual que 0.001.

Con estos datos la distribución y los resultados obtenidos para cada juego de datos y la sumatorias fueron los siguientes:

Malla Tyler	ΔM_p iteración 1 $\Delta L = 135.5$	ΔM_p iteración 2 $\Delta L = 101$	ΔM_p iteración 3 $\Delta L = 96$
65	0	0	0
80	0.58253602	0.41692423	0.3959069
100	1.63643122	1.12908734	1.06567072
115	2.512	1.66957217	1.56590261
150	2.87241813	1.83802489	1.71274967
170	0.4487343	0.27652535	0.256
200	0.01909496	0.01134381	0.01043433
Suma ΔM_p	8.07121462	5.3414778	5.00666424

Tabla 2.3

Como se puede observar en la tabla anterior se llegó a la solución en 3 iteraciones por el método de Newton-Raphson.

Ahora se procede a calcular la velocidad de crecimiento del cristal para un crecimiento promedio de $96\mu\text{m}$.

$$\text{Velocidad de crecimiento} = \frac{\Delta L}{t} = \frac{96\mu\text{m}}{2\text{hr}} = 48 \frac{\mu\text{m}}{\text{hr}}$$

III. ELABORACIÓN DEL PROGRAMA DE CÓMPUTO

Como ya se analizó en el capítulo pasado, los problemas de cristalización no son muy complicados en la forma de resolverse, pues envuelven una solución de un sistema de 2 ecuaciones, pero se requieren varias consultas en diferentes gráficos para la obtención de datos necesarios para el cálculo de las simultáneas, consulta a las tablas de vapor, cálculos iterativos en los tamices Tyler, además de conversiones de unidades.

De aquí nace la idea de crear un programa en el cual se puedan realizar todas estas actividades con el solo hecho de alimentar los datos de entrada y algunas especificaciones de diseño como la temperatura de operación, el coeficiente de transferencia de masa, además del flujo de vapor, en el caso de evaporar, y solo haciendo un clic.

El programa de cristalización fue creado en lenguaje de programación de Visual Fox Pro. Los programas principales son el de “Balances de Materia y Energía” y el de “Tamices Tyler”.

Para el programa de balances se crearon diversas funciones y módulos, los cuales tienen a bien calcular las propiedades químicas y termodinámicas de las soluciones y los cristales, las tablas de vapor para la entalpía de vapor y el manejo de unidades. Dentro de los módulos internos creados, están, el módulo para la comparación de la temperatura de operación proporcionada y el verificador de balances.

Estas funciones también se generaron de manera externa y como herramientas extra a los programas principales, con la finalidad de ayudar al usuario lo más posible en cálculos a mano e incluso reducir tiempos de solución manuales, ya que no se tendrían que consultar tablas de vapor ni factores de conversión.

En el menú general, también se creó una plantilla para la actualización del programa, la cual tiene como finalidad, la edición o el agregado de correlaciones para el cálculo de propiedades químicas y termodinámicas de los cristales y la solución.

A su vez, se crearon ventanas con los gráficos informativos de temperatura contra concentración, y de entalpía contra concentración de las sales del sulfato de Magnesio (MgSO_4) con sus respectivos hidratos ($\text{MgSO}_4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), las cuales están incluidas dentro del programa. Aunque el programa fue diseñado con estas sales, esto no quiere decir que solo con esas se puede trabajar, pueden introducirse las correlaciones de otras sales hidratadas o anhidras y el programa trabaja igual.

Por último, se crearon 2 archivos de ayuda en formato HTML, uno respecto al tema de cristalización y otro con respecto al manual de operación del programa de cristalización.

La forma detallada de la elaboración de estas herramientas y programas se describe a continuación.

III.1 Balances de Materia y Energía en un cristalizador

Este módulo de balances tiene el siguiente diagrama de flujo:

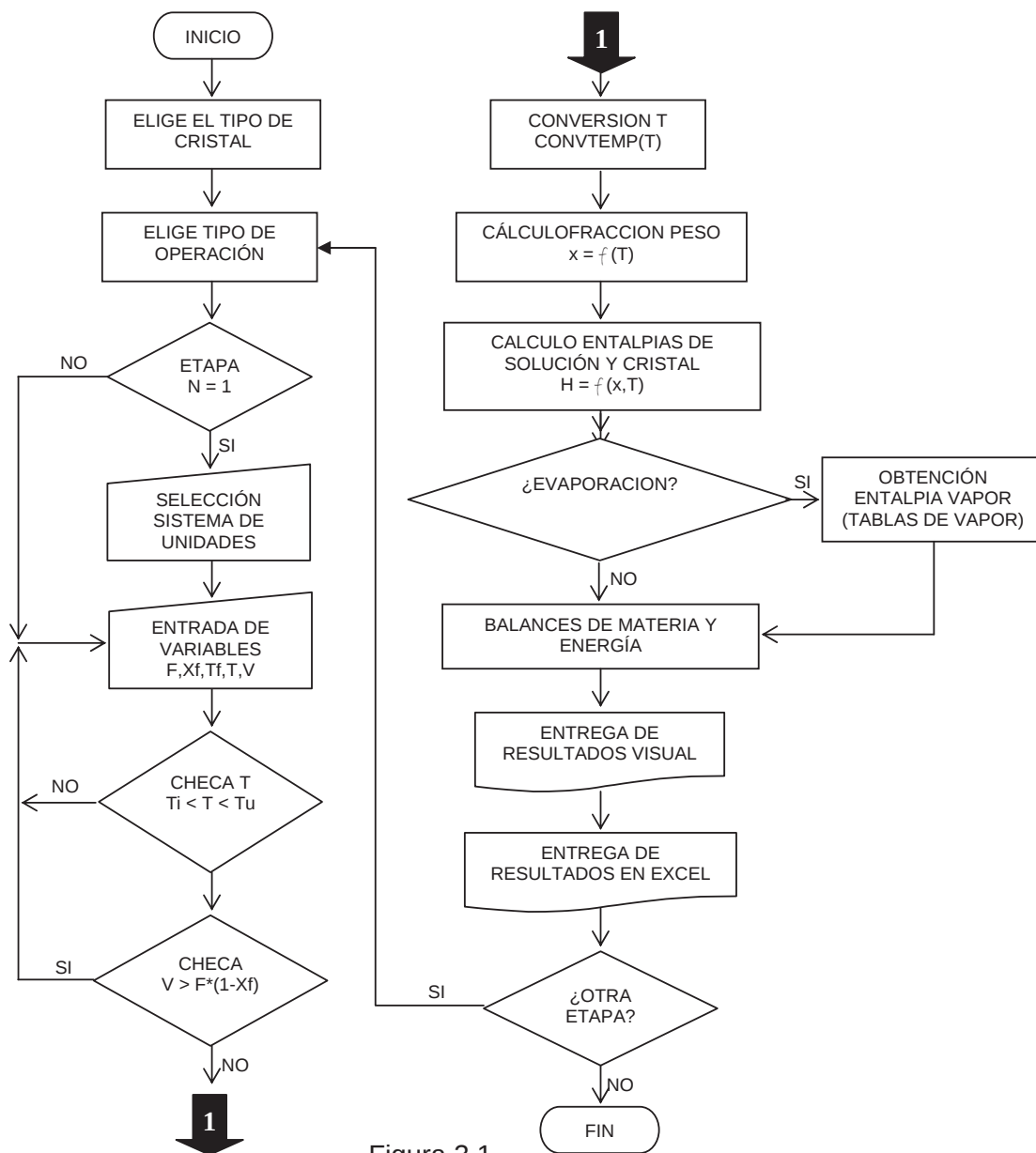


Figura 3.1

Este diagrama (Fig. 3.1) de flujo es la descripción ordenada del proceso que lleva a cabo el programa general de balances de materia y energía.

La forma en que se realizan los balances es en estado de régimen permanente, donde entradas igual a salidas, no hay generación ni acumulación dentro del cristalizador, con propiedades físicas constantes, y sin balance de momento. De tal forma que teniendo la figura (Fig. 3.2) siguiente:

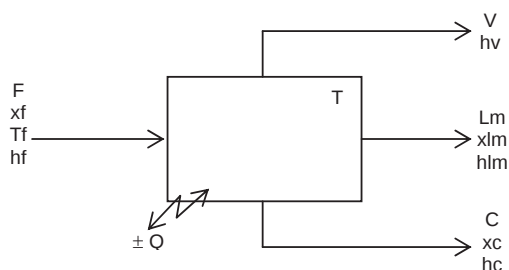


Figura 3.2

Los Balances quedan de la siguiente forma:

Balance Global de Materia:

$$F = C + L + V$$

que para simplicidad del problema se hará un cambio de variable $M = F - V$, entonces:

$$C + L = M = F - V \quad (n1)$$

Balance de Masa Individual:

$$F \cdot x_f = C \cdot x_c + L_m \cdot x_{lm} + V \cdot x_v$$

como el agua es infinitamente más volátil que cualquier sal en estado sólido, y por consiguiente en el vapor solo hay agua, entonces la ecuación se reduce a:

$$F \cdot x_f = C \cdot x_c + L_m \cdot x_{lm} \quad (n2)$$

Utilizando las correlaciones que el programa guarda en la base de datos llamada cristales.dbf para el cálculo de las fracciones x_c y x_{lm} , resuelve las ecuaciones n1 y n2 simultáneamente.

Balance de Energía

El balance de energía tiene la siguiente forma:

$$F \cdot h_f \pm Q = C \cdot h_c + L \cdot h_{lm} + V \cdot h_v$$

Despejando para el calor

$$Q = C \cdot h_c + L \cdot h_{lm} + V \cdot h_v - F \cdot h_f$$

Una vez calculadas las corrientes de producto y obteniendo las entalpías de las corrientes gracias a las correlaciones que se guardan en la base de datos antes mencionada, se realiza el balance de energía para obtener el calor que se retira o se suministra (- o + respectivamente).

Además de cumplir con los balances de materia y energía, el programa debe calcular el área de transferencia de calor mediante la ecuación de diseño:

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

Despejando nos queda:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T}$$

Cristalización
 Archivo Ver Herramientas Ayuda

Balances de Materia y Energía

Unidad: **kg/día** (Se puede cambiar)

☒ Con evaporación

☐ Sistema Inglés
☒ Sistema Internacional

F: 100000.0000 lb/h
 x: 0.3250
 T_f: 183.0000 °F
 T_s: 13.2320 °F

T_c: 63.0000 °F
 U: 300.0000 Btu/h·ft²·°F
 Calor: -872720.0754 Btu/h
 Área: 24.242224318 ft²
 Rendimiento: 0.6230

W: 9200.0000 lb/h
 H₁: 1088.9796 Btu/lb
 Q: 49288.24 Btu/h
 A₁: 0.2485 ft²
 H₂: -56.5314 Btu/lb
 C: 41511.7515 Btu/h
 X_c: 0.4900
 H_c: -163.3703 Btu/lb

[Calcular] [Nuevo] [Otra etapa] [Excel] [Salir]

Cristales (c:\cristalización\cristales.dbt) Registro: 1/4 Exclusivo NUM

Figura 3.3

Este formulario (Fig. 3.3) es la representación de todo éste modelo matemático descrito. El código correspondiente a este formulario es el siguiente:

```

if sistema = internacional
t = convtemp(t,"°C","°F")
tf = convtemp(tf,"°C","°F")
endif

```

```
thisform.checa
```

```
*obtiene datos de tabla "cristales" y cálculos
```

```
select cristales
```

```
xc = eval(xcris)
```

```
xl = eval(xlic)
```

*Balance de masa

$m=f-v$

$s=(f \cdot x_f - m \cdot x_c)/(x_l - x_c)$

$c=m-s$

$cr=f-v-s$

*obtención de entalpías

$h_a = \text{eval}(h_{a,i})$

$h_c = \text{eval}(h_{c,cris})$

$h_s = \text{eval}(h_{s,ol})$

if sistema = Internacional

$h_a = \text{entalpía}(h_a, "Btu/lb", "kJ/kg")$

$h_c = \text{entalpia}(h_c, "Btu/lb", "kJ/kg")$

$h_s = \text{entalpia}(h_s, "Btu/lb", "kJ/kg")$

endif

$t = \text{convtemp}(t, "°F", "°C")$

use

$\text{tabvap}(t)$

use cristales alias cristales in 0

if sistema = Internacional

$h_v = h_v$

else

$h_v = \text{entalpía}(h_v, "kJ/kg", "Btu/lb")$

endif

if evaporación = falso

$h_v=0$

endif

***Balance de Energía y Rendimiento**

$$q = (v*hv)+(s*hs)+(c*hc)-(f*ha)$$

$$rendi=(cr*xc)/(thisform.f.value*thisform.xf.value)$$

La forma en que deben ser proporcionados los datos se describe más adelante en la sección del Manual de apoyo para el usuario.

III.2 Cálculo de las propiedades termodinámicas del agua

Para el cálculo de las propiedades termodinámicas del agua se realizó una base de datos llamada “vaptab.dbf”, de la cual, mediante la función “tabvap()” se extraen todos los valores correspondientes a las entalpías, entropías, volumen específico y energía interna guardadas en las variables hl, hv, dh, sl, sv, ds, vl, vv, dv, ul, uv, du, respectivamente y atendiendo a la fase líquido saturado, vapor saturado o al proceso de evaporación. El argumento de la función únicamente es t que equivale a la temperatura en °C. Esto debido a que es en base a las tablas de vapor reportadas en el libro de “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química” de Smith-Van-Ness en unidades del sistema internacional. Para otras unidades el programa utiliza una función de conversión de unidades interna.

Cristalización

Archivo Ver Herramientas Ayuda

Tablas de vapor saturado

T: 60.0000 °C

UNIDADES:
☒ Sistema Internacional
☐ Sistema Inglés

Calcular

Nuevo

Salir

P	19.920	kPa
Vl	1.017	cm ³ /g
ΔV	7677.500	cm ³ /g
Vv	7678.500	cm ³ /g
U _l	251.10	kJ/kg
ΔU	2205.7	kJ/kg
U _v	2456.8	kJ/kg
H _l	251.10	kJ/kg
ΔH	2358.60	kJ/kg
H _v	2609.70	kJ/kg
S _l	0.8310	kJ/kg*K
ΔS	7.0798	kJ/kg*K
S _v	7.9108	kJ/kg*K

NUM

Figura 3.4

Esta potente herramienta está disponible de manera interna dentro del programa principal de balances y en el formulario de propiedades termodinámicas del vapor de agua. En este formulario (Fig. 3.4) se pueden visualizar los valores de todas las propiedades termodinámicas que contienen las tablas de vapor, mientras que en el programa de manera interna solo utiliza la entalpía de vapor. Además reporta las propiedades en unidades del Sistema Internacional o en Sistema inglés.

El código correspondiente a la función de `tabvap()` no se incluye por razones de espacio, pero el diagrama de flujo es el siguiente (Fig. 3.5).

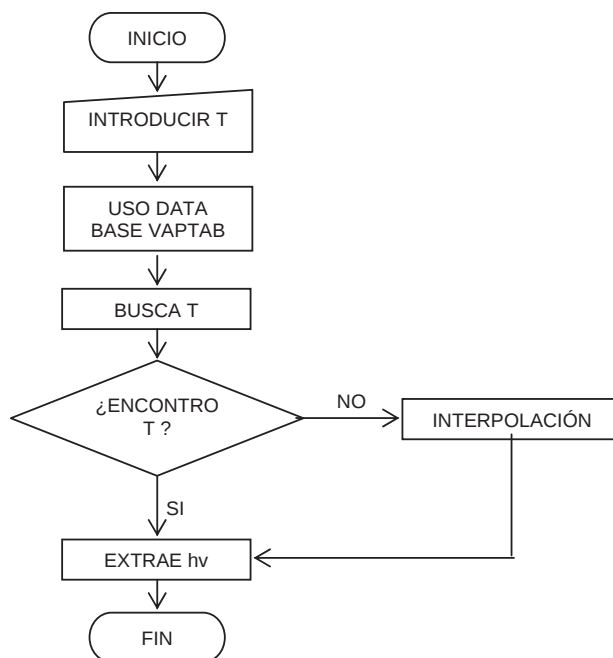


Figura 3.5

III.3 Cálculo de las propiedades químicas y termodinámicas de la solución y los cristales.

Para el cálculo de las concentraciones de la solución saturada y de las entalpías de cristales y de la solución saturada, se han creado funciones a partir de ajustes que se hicieron a los datos de los diagramas de equilibrio para el MgSO_4 .

Los datos tomados para las correlaciones de los datos de %peso y Temperatura son (Tabla 3.1):

Especie	x	T°F
Dodecahidratado	0.17	25
	0.19	31
	0.21	37.5
Heptahidratado	0.21	37.5
	0.25	63.3
	0.3	97.3
	0.33	118.8
Hexahidratado	0.33	118.8
	0.35	132
	0.36	142.66
	0.37	154.4
Monohidratado	0.37	154.4
	0.38	161
	0.39	174.66
	0.4	191
	0.418	220

Tabla 3.1

El gráfico que se obtiene de estos datos es:

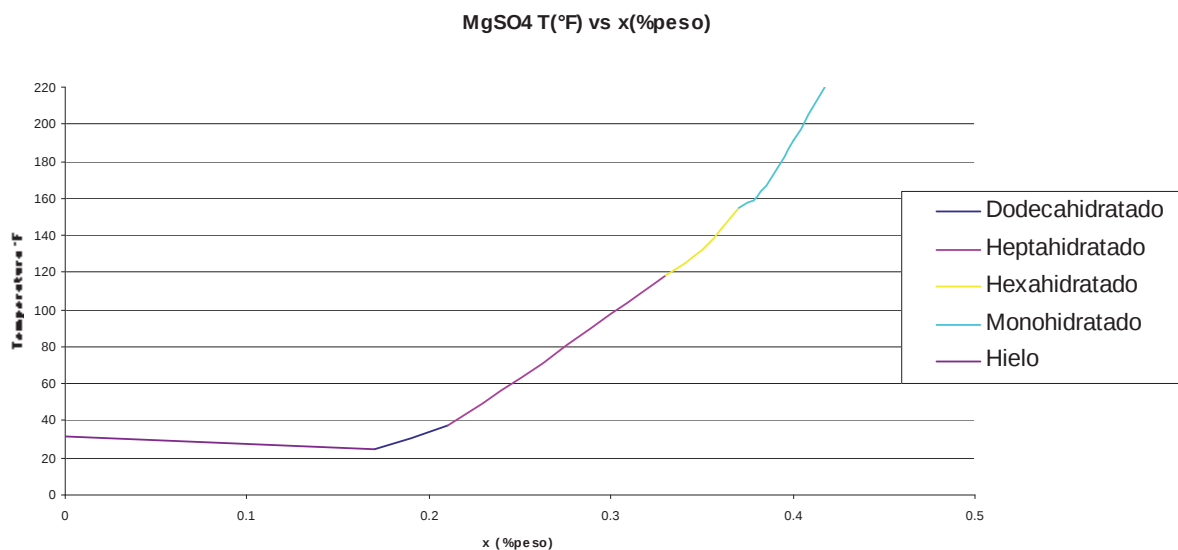


Figura 3.6

De los ajustes de estas curvas se obtienen funciones en línea recta, explícitas para la concentración $T = m \cdot x + b$.

Donde:

x = Fracción en peso

T = Temperatura de operación en °F

m y b son la pendiente y la ordenada al origen de la ecuación de la recta.

Estas se despejan de manera que quedan:

$$x = \frac{T - b}{m}$$

De esta forma se utiliza dentro del programa para calcular las concentraciones de la solución que sale como licor madre. Para la fracción del cristal anhidro, solo se divide el peso molecular del MgSO_4 entre el peso total del cristal hidratado en cuestión.

Para las correlaciones de entalpía de cristal y de solución se realizaron ajustes multilineares de la forma:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2$$

Que para fines de este tutorial se transforma en:

$$h = a_0 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot T$$

Donde:

h = Entalpía del cristal o la solución.

x = Fracción en peso de la sal en la solución o el cristal.

T = La temperatura de operación del cristalizador o de alimentación de la solución en °F.

a_0 , a_1 , a_2 son constantes que se obtienen de la regresión multilinear.

Los datos experimentales que se usaron para la regresión no se muestran en este documento por razones de espacio, pero pueden ser vistos en el archivo de Excel adjunto a este programa llamado MgSO4.xls.

Las regresiones también fueron realizadas en Excel. Para revisar la forma en que se realizaron también se puede consultar el archivo antes mencionado, ya que en el se tiene toda la información de datos experimentales, los ajustes realizados, los gráficos y los coeficientes obtenidos de las regresiones para cada cristal.

Las correlaciones que se obtuvieron son guardadas en una base de datos que se llama "cristales.dbf", la cual contiene las funciones para el cálculo de la fracción en peso tanto para la solución como para el cristal, las funciones para calcular la entalpía de solución y la entalpía del cristal, el rango de temperaturas en grados Fahrenheit de operación del cristalizador, y por supuesto el nombre con el que se desea visualizar la especie en cuestión.

Datos Cristales

NOMBRE

Ti (°F)

Tu (°F)

xc

xlm

ha (Btu/Lb)

hc (Btu/Lb)

hs (Btu/Lb)

Cristales (c:\cristalización\cristales.dbf) Registro: 3/4 Exclusivo NUM

Figura 3.7

Las correlaciones que se guardan en esta base de datos pueden ser cambiadas si el usuario así lo desea, y además agregar nuevos cristales. Esto debido a que el programa incluye un formulario llamado “Datos de Cristales” y que se encuentra en el menú de herramientas de este programa para la edición y la adición de cristales (Fig. 3.7). La manera en que se deben introducir los datos se describe en la sección del manual del usuario.

El código para el uso de estas correlaciones es muy sencillo, ya que solo se llama a la base de datos y se igualan variables como sigue:

Use cristales

$xc = \text{eval}(xcris)$

$xl = \text{eval}(xlic)$

$ha = \text{eval}(ha)$

$hc = \text{eval}(hc)$

$hs = \text{eval}(hs)$

Donde:

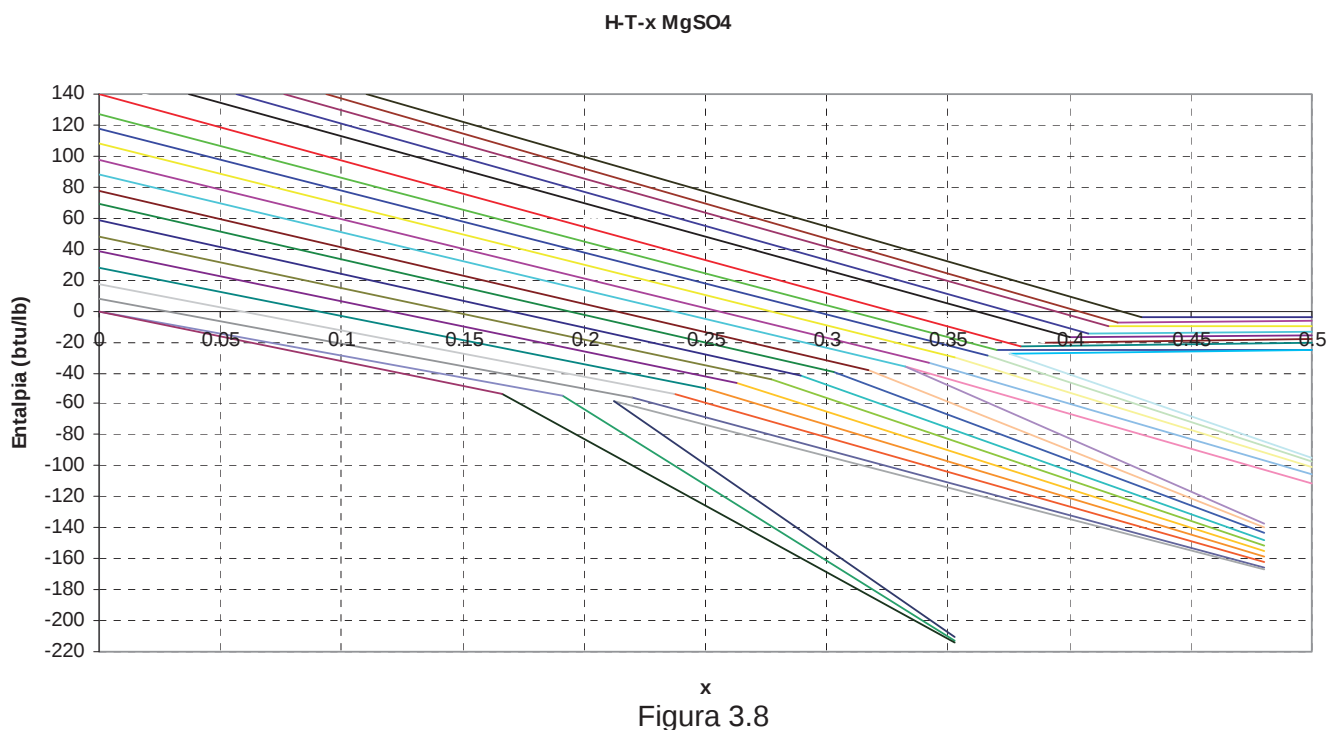
$xc, xcris$ = fracción peso del cristal

$xl, clic$ = fracción peso del licor madre que sale como producto

ha, hc, hs = entalpías de alimentación, cristales, licor madre, respectivamente.

Estas igualaciones las lleva a cabo el programa de manera interna.

El gráfico que se obtuvo para los datos tomados de entalpía y concentración es (Fig. 3.8):



III.4 Conversión de unidades

Para la conversión de unidades también se crearon funciones que permiten realizar de manera inmediata la conversión de unidades de algunos parámetros necesarios en el programa como entalpías, temperaturas y energía en forma de calor.

Las funciones son:

Convtemp(t, "U1", "U2") para convertir temperaturas.

Presion(p, "U1", "U2") para convertir presiones.

Entalpía(E, "U1", "U2") para convertir Entalpías Específicas.

Calor(C, "U1", "U2") para convertir energía en forma de calor.

Al igual que otras aplicaciones de este programa, éste, además de hacer uso de las funciones creadas de manera interna en el programa principal de balance, tiene una herramienta más a manera de formulario que sirve para convertir unidades. Se encuentra en el menú herramientas bajo el nombre de “Convertidor de unidades” (Fig. 3.9).

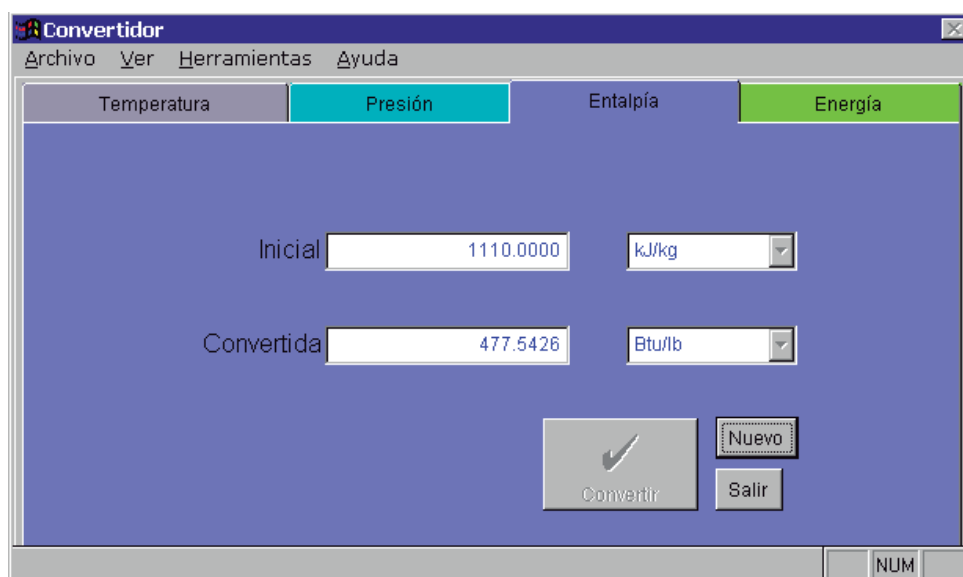


Figura 3.9

El código de estas funciones es muy largo para ser incluido, pero el diagrama de flujo general para estas cuatro funciones de conversión es el siguiente (Fig. 3.10):

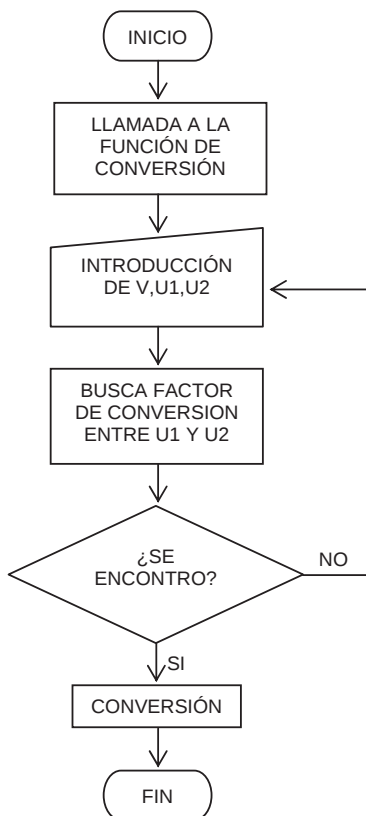


Figura 3.10

III.5 Gráficos Informativos

Los gráficos obtenidos para los datos experimentales pueden ser visualizados de manera informativa en el menú “Ver” del programa. Esto gracias a la interfaz que presenta Visual Fox Pro con Microsoft Graph. Además los gráficos se encuentran en el archivo de Excel adjunto a este programa previendo posibles problemas de resolución o de incompatibilidad de las versiones de los programas del equipo de cómputo.

El código de los gráficos que se incluye no esta disponible ya que Fox Pro Cuenta con un tutorial para la elaboración de gráficos con Microsoft Graph.

III.6 Tamices Tyler

El programa que se incluye con el nombre “Tamices Tyler” que se encuentra en el menú “archivo” del menú principal, tiene como propósito evaluar tiempos de residencia o velocidades de crecimiento en el cristalizador y de ahí su dimensionamiento a partir de los datos de distribución de tamaño de cristal.

Esta potente herramienta permite calcular tiempo de residencia o velocidad de crecimiento del cristal, según los datos que se proporcionen. Además proporcionando el número de malla Tyler utilizado y la fracción de retención se puede calcular el gradiente promedio de crecimiento mediante la resolución de la integral que resulta de la ley del ΔL propuesta por McCabe y que tiene la siguiente forma.

$$\int_0^{m_p} dm_p = \int_0^{m_s} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_s}\right)^3 dm_s$$

Al integrar queda:

$$m_p = \int_0^{m_s} \left(1 + \frac{\Delta L}{L_s}\right)^3 dm_s$$

Donde:

m_p es la cantidad de cristal obtenido como producto

m_s es la cantidad de cristal sembrado

ΔL es el delta de crecimiento promedio

L_s es el tamaño de partícula

La cantidad L_s se calcula con las aperturas de malla que el programa toma de la base de datos tyler.dbf al introducir los números de malla.

Esta integral, se transforma en una sumatoria de elementos. Si tomamos en cuenta que se debe realizar la integral en cada rango de tamaños de cristal y que se debe cumplir con un criterio de convergencia de $\Delta M_p / \Delta M_s$, la integral se transforma en la siguiente ecuación:

$$f(\Delta L) = \sum_{i=1}^n \left(\left(1 + \frac{\Delta L}{L_s} \right)^3 \Delta M_s \right) - \Delta M_p$$

Por la complejidad de la ecuación resultante se debe usar un método de prueba y error para el cálculo de ΔL . En este caso el programa usa el método numérico de Newton-Raphson, para calcular la raíz que se encuentra en el rango de L_s .

Por esta razón el programa cumple con 1 criterio de convergencia fijado internamente y que es $\varepsilon \leq 0.001$, por lo que el programa tiene una exactitud del 0.1%.

El código correspondiente a la evaluación de esta ecuación y que es, en resumen, la esencia de este programa es como sigue:

```

for k = 1 to 100
for j = 1 to n
if dms(j) <= 0
dmp(j) = 0
ddmp(j) = 0
else
dmp(j) = ((1+(dl/l(j)))**3)*dms(j)
ddmp(j) = 3*((1+(dl/l(j)))**2)*dms(j)*(1/l(j))
endif
smp = smp+dmp(j)
dsmp = dsmp+ddmp(j)
endfor
smp = smp-dmpi
dsmp = dsmp
dln = dl -(smp/dsmp)
er = abs((dln - dl) /dln)

```

```
if er <= 0.001
exit
endif
dl = dln
endfor
```

El diagrama de flujo del programa es el siguiente (Fig. 3.11):

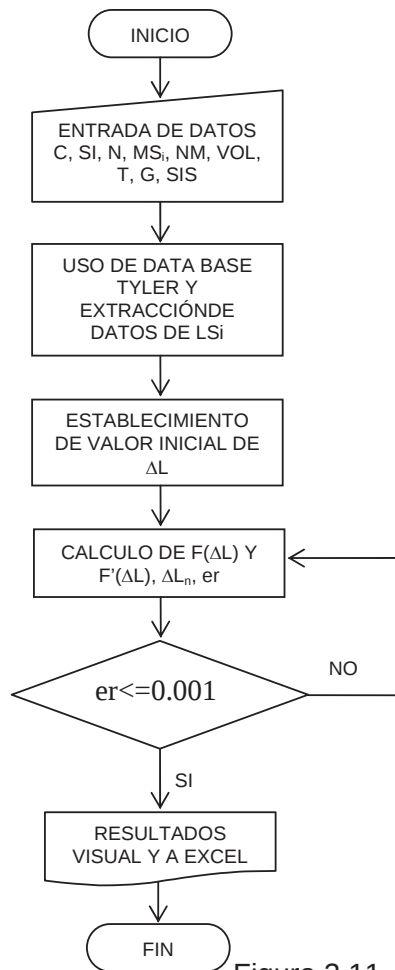


Figura 3.11

La forma en que se visualiza éste programa es la siguiente (Fig. 3.12):

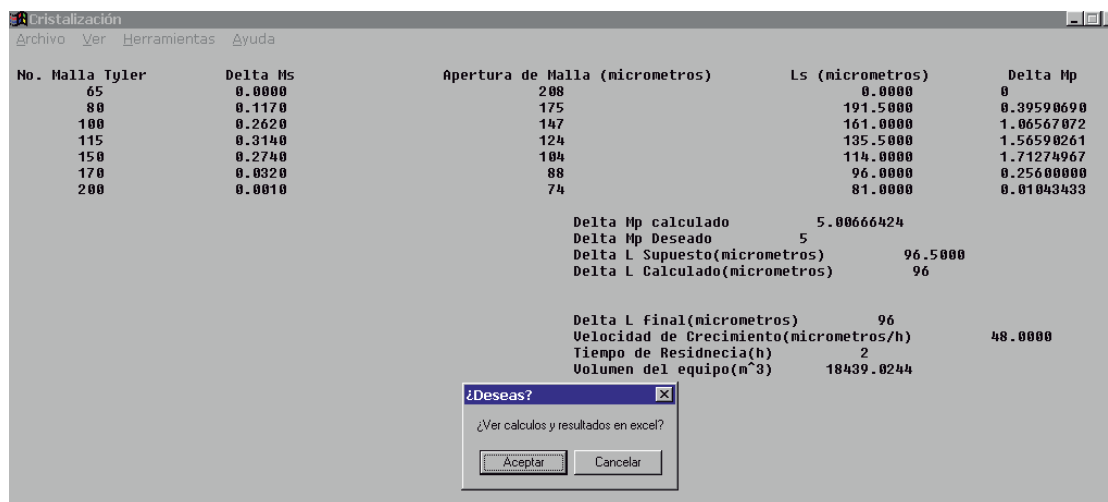


Figura 3.12

Además el programa exporta a Excel los resultados para su uso posterior (Fig. 3.13.)

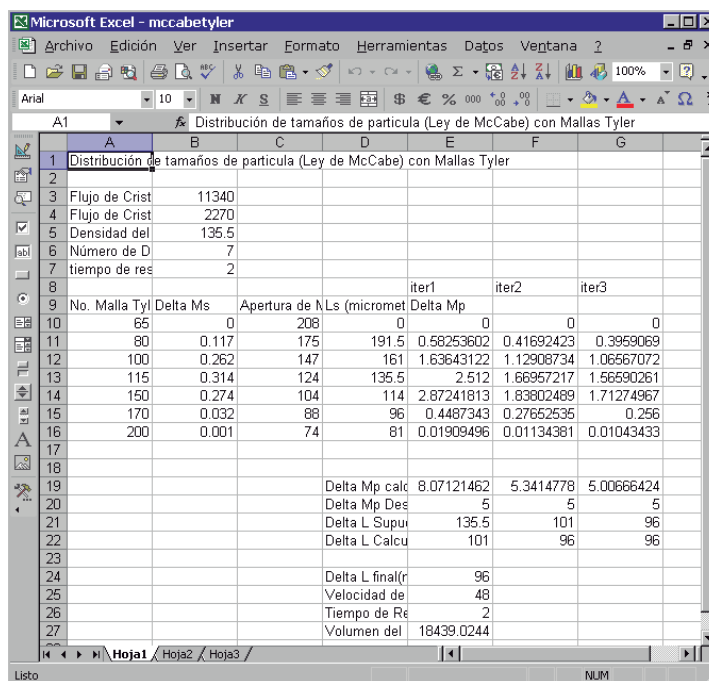


Figura 3.13

La forma de proporcionar los datos se describe más adelante en la sección de Manual de apoyo para el usuario.

IV. CORRIDAS, RESULTADOS Y COMPARACIÓN CON CASOS PUBLICADOS

IV.1 Ejemplo No. 1

Ejemplo 14.2, McCabe and Smith, p-810, 1956. Cálculo de balances de materia y energía.

Una solución al 32.5 por ciento de MgSO_4 a 120°F se enfría, sin evaporación apreciable, hasta 70°F en un cristalizador Swenson-Walker. ¿Cuánto calor debe ser removido de la solución por tonelada de cristales?

Datos:

$F = 100 \text{ Lb}$ Supuesta en el problema

$X_f = 0.325$

$T_f = 120^\circ\text{F}$

$T = 70^\circ\text{F}$

Sin evaporación

El programa no calcula el calor por tonelada de cristal producido, pero da los datos suficientes para calcularlo mediante una simple operación.

La solución del problema reporta un calor removido de -4540 Btu y una cantidad de cristales producidos de 28.8 Lb .

De acuerdo a los datos, se selecciona el cristal $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, el cual se obtiene al enfriar la solución a 70°F . También se selecciona sistema inglés, ya que los datos con los que cuenta el problema se encuentran en unidades inglesas. La casilla de evaporación se queda sin palomear, puesto que en el problema dice que es despreciable la evaporación.

Ahora se alimentan los datos al programa y se presiona el botón de “calcular” para obtener (Fig. 4.1):

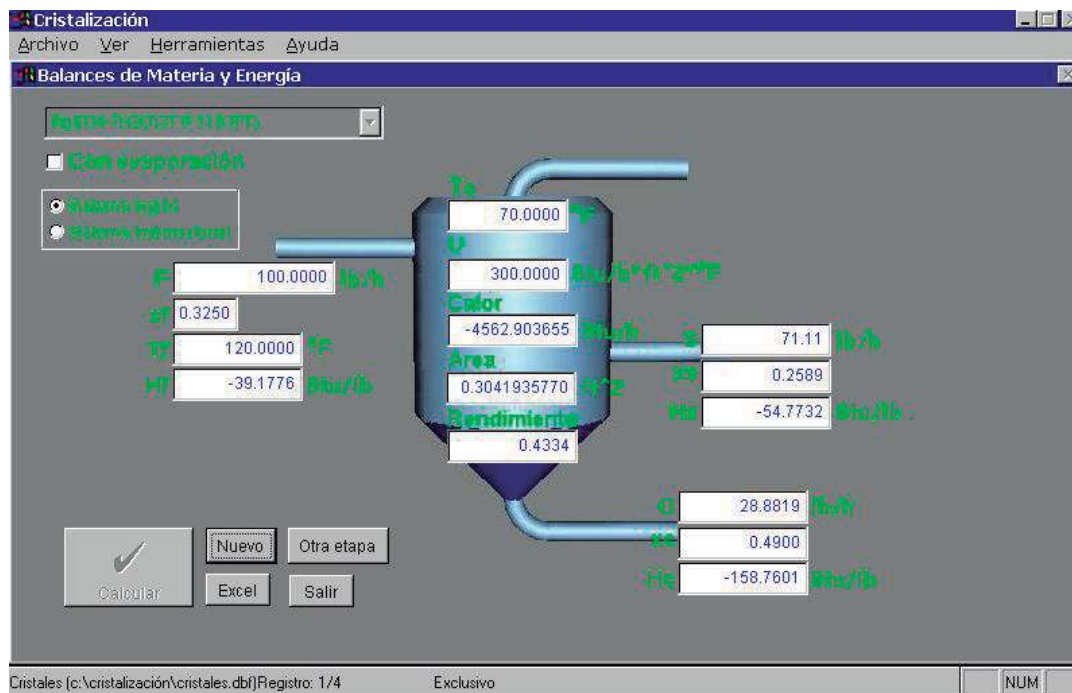


Figura 4.1

Se procede a hacer clic en el botón Excel y se obtienen los resultados en la hoja de cálculo (Fig. 4.2):

The screenshot shows the Microsoft Excel spreadsheet with the following data:

ETAPA	1		
1	Alimentación	100 lb/h	
2	x_f	0.325 -	
3	T_f	120 °F	
4	H_f	-39.17763 Btu/lb	
5	T_o	70 °F	
6	Q	-4562.90366 Btu/h	
7	Cristales Pro	0.43349975 -	
8	Agua Evapora	0 lb/h	
9	H_v	0 Btu/lb	
10	Licor Madre	71.1180788 lb/h	
11	x_l	0.25888295 -	
12	H_l	-54.7732633 Btu/lb	
13	Cristales Pro	28.8819212 lb/h	
14	x_c	0.48780488 -	
15	H_c	-158.760124 Btu/lb	

Figura 4.2

Como se observa, los resultados son:

PARÁMETRO	MCCABE	CRISTALIZACIÓN	% DIFERENCIA	UNIDADES
Flujo de Cristales producidos	28.8	28.8819212	0.28444	Lb
Calor Removido	- 4540	- 4562.90366	0.50448	Btu
Calor Removido por tonelada de Cristal producido	315000	315969.5388	0.30779	Btu/ton

Tabla 4.1

El programa esta diseñado para trabajar con flujos. Sin embargo, como no tiene ninguna inferencia en ningún cálculo, se pueden despreciar las unidades del tiempo y manejar solamente unidades másicas sin ningún problema.

El Calor removido por cristal producido se obtiene realizando la siguiente ecuación, utilizando los datos del programa:

$$\frac{\text{Calor Removido}}{\text{Cristales Producidos}} = \frac{Q}{C} = \frac{4562.90366 \text{ Btu}}{28.8819212 \text{ Lb}} \times \frac{2000 \text{ Lb}}{1 \text{ ton}} = 315969.5388 \frac{\text{Btu}}{\text{ton}}$$

Como se observa en este problema el porcentaje de error es menor que 0.51%.

IV.2 Ejemplo No.2

Ejemplo 14.5, McCabe and Smith, p-834, 1956. Cálculo de Balance de Materia

Un Cristalizador continuo operado al vacío es alimentado con 100000Lb/hr de una solución de MgSO_4 al 35 por ciento en peso a 183°F . La presión absoluta es mantenida a 0.2psi por un eyector. La solución tiene una elevación en el punto de ebullición de 10°F . Calcule la cantidad de cristal producido y el agua evaporada.

Datos:

$$F = 100000\text{Lb/hr}$$

$$X_f = 0.35$$

$$T_f = 183^\circ\text{F}$$

Como el programa está diseñado para alimentar la cantidad de agua evaporada, se modifica el problema para calcular solamente la cantidad de cristal proporcionando el agua evaporada y tomando otros datos como:

$$T = 53^\circ\text{F} \text{ correspondientes a una presión de } 0.2\text{psi}$$

Como tiene una elevación en el punto de ebullición, la temperatura de operación cambia por:

$$T = 63^\circ\text{F}$$

En la solución del libro se reporta 51800Lb de cristal producido, una fracción del licor madre de 0.25.

De acuerdo con los datos, se selecciona el cristal $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que es el producto que se obtiene a 63°F . Se selecciona también sistema inglés, ya que todos los datos con los que cuenta el problema están en sistema inglés. Además se marca la opción de evaporación, puesto que en esta ocasión si hay evaporación.

Ahora se alimentan los datos y se presiona “Calcular”, para obtener (Fig. 4.3):

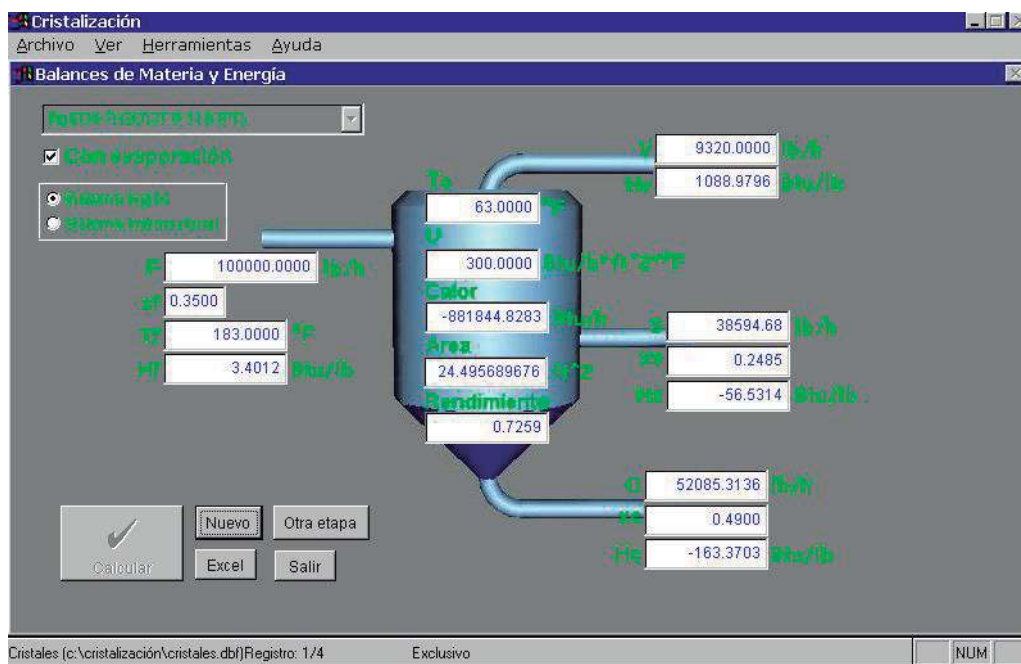


Figura 4.3

Después se presiona el botón “Excel” y tenemos los datos ordenados en una hoja de cálculo (Fig. 4.4).

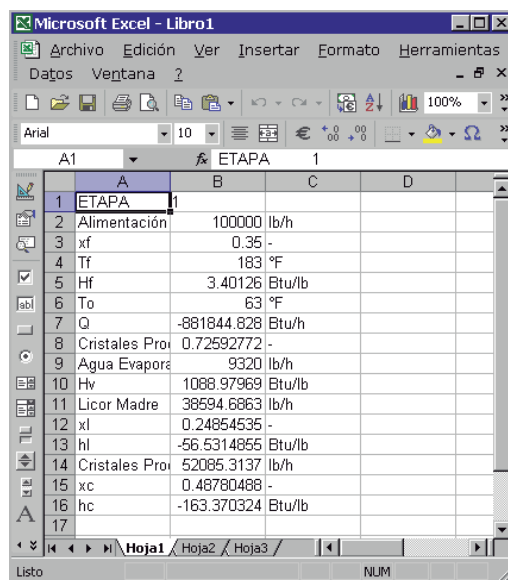


Figura 4.4

Se comparan los resultados:

PARAMETRO	MCCABE	CRISTALIZACIÓN	% DIFERENCIA	UNIDADES
Cristales producidos	51800	52085.3136	0.5507	Lb
Fracción licor madre	0.25	0.2485	0.6	-

Tabla 4.2

En este problema se observa que el porcentaje de error en los cálculos no es mayor de 0.6%

IV.3 Ejemplo No. 3

Ejemplo 14.4, McCabe and Smith, p-819, 1956. Cálculo del ΔL y de ΔM_p .

Cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que tienen los datos del análisis por tamizado reportados en la siguiente tabla, son usados como siembra en un proceso ideal. La masa del producto es 10 veces más grande que la siembra. Estime el análisis por tamizado del producto.

Este programa solo está diseñado para calcular el ΔL , que aplica para este ejemplo, además de parámetros como Velocidad de crecimiento, volumen del cristalizador y tiempo de residencia, que por falta de datos se proporcionarán unos al azar y se comprobarán los datos de ΔL y de ΔM_p .

Datos:

NO. DE MALLA	APERTURA DE MALLA (IN)	FRACCIÓN DE RETENCIÓN
14	0.046	0
16	0.039	0.03
20	0.0328	0.10
24	0.0276	0.20
28	0.0232	0.27
32	0.0195	0.20
35	0.0164	0.15
42	0.0138	0.05

Tabla 4.3

Además se sabe que la relación de cristales producidos por cristales sembrados es igual a 10, o sea:

Cristales producidos = 10

Cristales sembrados = 1.

De acuerdo con los datos de la solución del problema propuesta en el libro, se sabe que se debe calcular un ΔL aproximadamente igual 0.027in y un ΔM_p de 10 para cumplir la restricción de la relación.

Así que, se alimentan los datos y se seleccionan las unidades inglesas, se ejecuta el programa de Tamices Tyler, que para mayor comodidad se sugiere aceptar verlos en Excel (Fig. 4.5):

Distribución de tamaños de partícula (Ley de McCabe) con Mallas Tyler							
	A	B	C	D	E	F	G
1	Distribución de tamaños de partícula (Ley de McCabe) con Mallas Tyler						
2							
3	Flujo de Crist	10					
4	Flujo de Crist	1					
5	Densidad del	0.0302					
6	Número de D	8					
7	tiempo de res	0					
8					iter1	iter2	iter3
9	No. Malla Tyl	Delta Ms	Apertura de Ms (pulgadas)	Delta Mp			
10	14	0	0.046	0	0	0	0
11	16	0.03	0.039	0.0425	0.15016119	0.1309866	0.12972152
12	20	0.1	0.0328	0.0359	0.62419607	0.53692672	0.5311985
13	24	0.2	0.0276	0.0302	1.6	1.35633997	1.34043261
14	28	0.27	0.0232	0.0254	2.83195918	2.36565737	2.33538023
15	32	0.2	0.0195	0.02135	2.815285	2.31763669	2.28549918
16	35	0.15	0.0164	0.01795	2.8952547	2.34980792	2.31477004
17	42	0.05	0.0138	0.0151	1.35	1.080835	1.0636326
18							
19							
20				Delta Mp calc	12.2668561	10.1381903	10.0006347
21				Delta Mp Des	10	10	10
22				Delta L Supu	0.0302	0.02696363	0.02673928
23				Delta L Calcu	0.02696363	0.02673928	0.02673824
24							
25				Delta L final(p	0.02673824		
26				Velocidad de	65535		
27				Tiempo de Re	0		
28				Volumen del	65535		

Figura 4.5

Como se puede observar en la ventana anterior las aperturas de las mallas son iguales ya que son tomadas de la misma tabla. Respecto a los resultados, se obtuvo lo siguiente:

PARÁMETRO	MCCABE	CRISTALIZACIÓN	% DIFERENCIA	UNIDADES
ΔL	0.027	0.02673824	0.9694	in
ΔM_p	10	10.0006347	0.0063	-

Tabla 4.4

Como se puede comprobar en la tabla anterior los resultados de obtenidos por el programa de tamices Tyler no pasa el 0.97% de error.

V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Se cumplió con los objetivos temáticos de contenido en el programa de cristalización, logrando que el programa cuente con herramientas para el cálculo de los balances de materia y energía en un cristalizador, el cálculo de ΔL , velocidad de crecimiento o tiempo de residencia mediante la solución de la Ley de McCabe. Además que cuenta con herramientas para el cálculo de las propiedades del vapor de agua, conversión de unidades y una plantilla para actualizar la base de datos de “cristales”. Además cuenta con dos archivos de ayuda, uno acerca del tema de cristalización y el otro acerca del programa de “cristalización”, ambos en formato html.
2. El programa de Cristalización puede resolver problemas de balance de materia y energía en un cristalizador con un porcentaje de error máximo de 0.6%, además de dar resultados de rendimiento y área de intercambio de calor.
3. El programa de Cristalización, es capaz de realizar cálculos mediante la Ley del ΔL de McCabe, permitiendo calcular Velocidad de crecimiento, tiempo de residencia, el ΔL , el volumen de cristalizador, tan solo contando con los datos experimentales del análisis de tamizado de la solución, y con un error de 0.9694%.
4. Aunque presenta diferencias con los resultados reportados en la literatura, la máxima diferencia porcentual que se obtuvo es de 0.9694, por lo tanto es menor que el 1% de diferencia. Esto quiere decir que los resultados son confiables y aplicables.
5. El programa fue diseñado para las sales de Sulfato de magnesio, pero se pueden alimentar correlaciones y datos para otros cristales, aunque se trate de sales anhidras.
6. Para introducir nuevas correlaciones se recomienda ver la sección del manual que describe el procedimiento para hacer dicha operación, haciendo énfasis en que se debe alimentar los datos en unidades inglesas.

7. El programa fue probado en una computadora con un Procesador Pentium II a una velocidad de 455MHz con 256Mb en memoria RAM. Con estas especificaciones el programa tomó máximo 5 segundos para el cálculo del tamizado y 3 para los balances. Por lo tanto concluimos que el programa es rápido.
8. Se recomienda usar el botón de Excel dentro del programa de Balances de Materia y Energía hasta haber concluido con todos los cálculos que se desee realizar.
9. El software realizado no tiene costo de venta, instalación, distribución o licencia de uso.
10. El programa no requiere ningún tipo de Hardware especial que no tenga cualquier computadora de escritorio o portátil.

BIBLIOGRAFÍA Y HEMEROGRAFÍA

Smith, Van Ness, Abbott, *"Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química"*, McGraw Hill, Quinta Edición, México 1997, ISBN 970-10-1333-6

Perry, Robert H., Don W. Green, *"Perry's Chemical Engineers' Handbook"*, Editorial McGraw Hill, Seventh Edition, 1997, ISBN 0-07-049841-5

McCabe, W.L., J.C. Smith., *"Unit Operations of Chemical Engineering"*, Editorial McGraw Hill, International Student Edition, 1956.

Geankoplis, C. J., *"Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias"*, CECSA, Tercera Edición, Séptima Reimpresión, México 2005, ISBN 968-26-1316-7

Foust, Alan S., *"Principios de Operaciones Unitarias"*, Compañía Editorial Continental, Segunda Edición, Octava Reimpresión, 2001, ISBN 968-26-0776-0

Mullin , J. W., *"Crystallization"*, ButterWorth-Heinemann, Third Edition, London, Reprinted 2000, ISBN 0-7506-3759-5

Randolph , Alan D., Maurice A. Larson, *"Theory of Particulate Process: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization"*, Academic Press Inc., New York 1971

Treybal, Robert E., *"Operaciones de Transferencia de Masa"*, Editorial McGraw Hill, Segunda Edición, 1988, ISBN 968-6046-34-8

Kern, Donald. Q., *"Procesos de Transferencia de Calor"*, CECSA, Trigésima Cuarta Reimpresión, 2003, ISBN 968-26-1040-0

Felder, Richard M., Ronald W. Rousseau, *"Principios Elementales de los Procesos Químicos"*, Addison-Wesley Iberoamericana, Segunda Edición, Primera Reimpresión, México 1999, ISBN 968-444-379-X

Peters, Max S., Klaus D. Timmerhaus, Donald E. West., "*Plant Design and Economics for Chemical Engineers* ", Editorial McGraw Hill, Fifth Edition, New York 2003, ISBN 0-07-119872-5

Welty, James R., Charles E. Wicks, Robert E. Wilson, "*Fundamentos de Transferencia de Momento, Calor y Masa*", Editorial Limusa, Segunda Edición, Primera Reimpresión, México 2000, ISBN 968-18-5896-4

Cortés José Apolinar, Apuntes de la materia de "Procesos de Transferencia de Masa", Cuarto Módulo, Facultad de Ingeniería Química, U.M.S.N.H.

<http://www.niroinc.com/html/evaporator/crystallization.html>

<http://www.ingenieriaquimica.net/>

<http://www.portalfox.com/>

<http://www.lawebdelprogramador.com/>

<http://www.familiataboada.com/IQ/index.html>

<http://groups.msn.com/MundoVisualFoxPro>

<http://www.library.vanderbilt.edu/science/property.htm>

APÉNDICE

MANUAL DE APOYO PARA EL USUARIO

Especificaciones del programa “Cristalización”

Este programa está diseñado para un ambiente gráfico como Windows de Microsoft. Soporta las versiones de Windows98 SE y posteriores.

Está diseñado en una resolución de 1024x768, y aunque puede ser ejecutado en cualquier resolución, el programa realiza el cambio de resolución para la mejor operación de la subrutina de tamices Tyler, regresando a la resolución anterior al finalizar el programa.

El programa requiere que esté instalado en el equipo Word y Excel de Microsoft Office, y también el Microsoft Graph. Este último es una herramienta de Office que se instala automáticamente al instalar Office o en su defecto Excel, así que si esta instalado Excel no hay ningún problema.

Respecto al espacio en disco es de aproximadamente 8MB y fue probado en una computadora con 256MB en memoria RAM con un procesador Pentium II, realizando los cálculos en segundos. De manera que en cualquier computadora con estas especificaciones o superiores se puede correr el programa.

Instalación del programa “Cristalización”

Para instalar el programa solo se requiere dar doble clic en el icono setup.exe que se encuentra dentro de la carpeta “setup” del disco de instalación. Siga las indicaciones del asistente de instalación. Se recomienda no cambiar de carpeta destino. Finalice la instalación del programa Cristalización.exe. El programa esta listo para ser ejecutado.

Para mayor comodidad se recomienda crear un acceso directo del programa una vez que ya se ha instalado.

Inicialización del programa “Cristalización”

Para dar inicio al programa solo tiene que abrirse la carpeta de “Cristalización” que se encuentra en la unidad C o en el disco extraíble. Se busca una figura como la siguiente (Fig. A.1) y se le da doble clic.

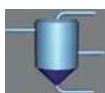


Figura A.1

Al iniciar el programa se desplegará una ventana como la que sigue (Fig. A.2):

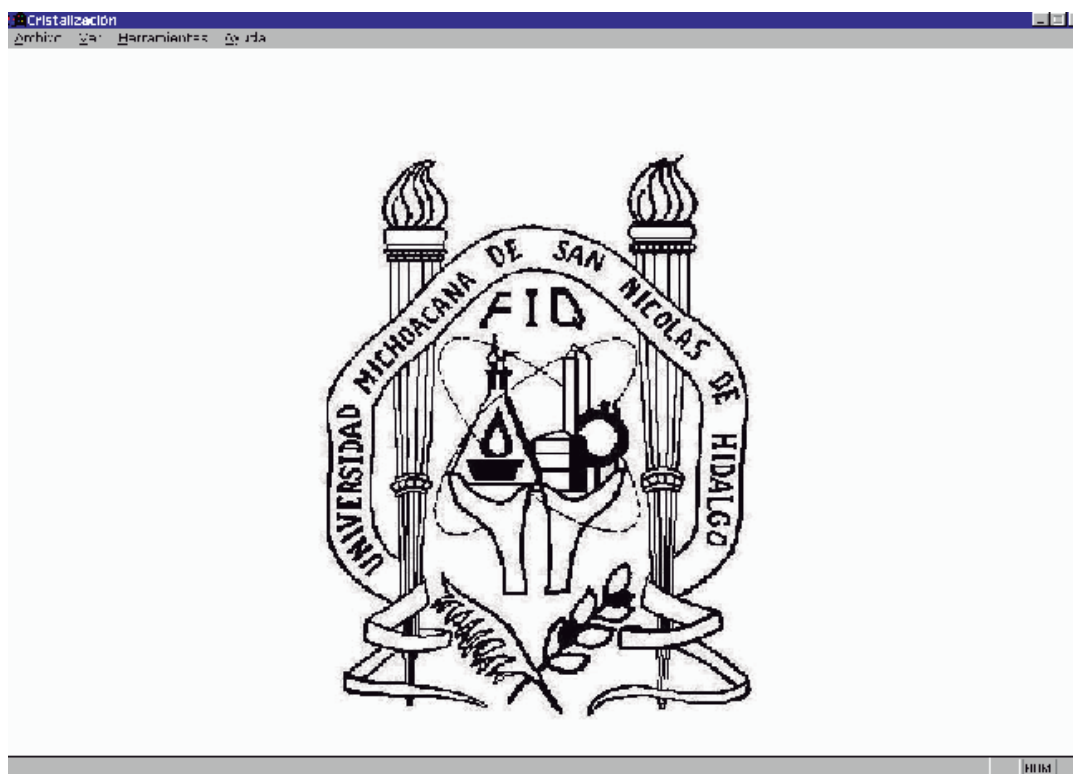


Figura A.2

Como se puede observar, en esta ventana hay un menú que cuenta con 4 opciones: Archivo, Ver, Herramientas y Ayuda. Dentro de cada opción se despliega un submenú que contiene diversas opciones.

El menú “Archivo” contiene (Fig. A.3):

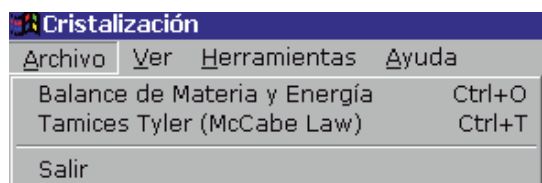


Figura A.3

La opción de “Balances de Materia y Energía” abre el formulario para el cálculo de los balances en un cristalizador. La opción de “Tamices Tyler (McCabe Law)” abre el programa para el cálculo de tiempos de residencia, velocidades de crecimiento mediante el uso de mallas Tyler. La opción “Salir” cierra el programa de “Cristalización”

El menú “Ver” contiene (Fig. A.4):

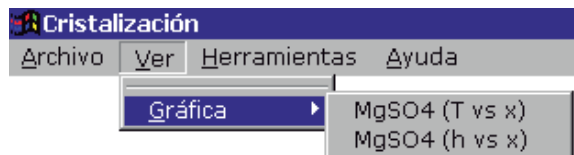


Figura A.4

Como se ve en la imagen contiene un submenú “Gráfica” en el cual se encuentran las opciones MgSO_4 (T vs x) y MgSO_4 (h vs x). Ambas opciones despliegan una gráfica de los datos experimentales del Sulfato de Magnesio. Estos gráficos se incluyen de manera informativa con el fin de que el usuario pueda conocer los diagramas que de manera interna y en forma de regresiones evalúa el programa.

El menú “Herramientas” contiene (Fig. A.5):

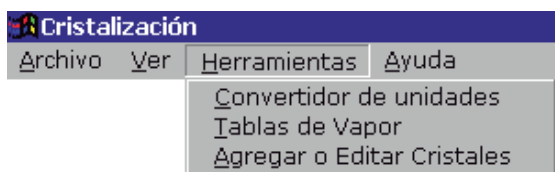


Figura A.5

Este menú presenta las opciones de “Convertidor de unidades”, “Tablas de vapor” y “Agregar o Editar cristales”. Todas estas opciones usan subrutinas que el programa de balances utiliza de manera interna. Estas se incluyen para que el usuario pueda observar de una manera visual lo que el programa tiene. Además en las tablas de vapor se pueden consultar valores no solo de entalpía, también se pueden consultar entropías, volúmenes específicos, energía interna y presión. La forma de operación de estas opciones será descrita más adelante en esta misma sección.

Por último el menú “Ayuda” contiene (Fig. A.6):

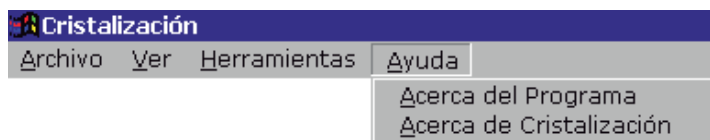


Figura A.6

Estas opciones ambas abren un archivo de HTML en el cual, en el caso de “Acerca del Programa” Se incluye el manual de operación del programa para el usuario. En el caso de “Acerca de cristalización” se incluye la información referente al tema de Cristalización.

Operación del Formulario “Balances de Materia y Energía”

El programa de “Balances de materia y energía” da inicio en el menú “Archivo” del programa Cistalización.exe. Al hacer esto se abre el siguiente formulario (Fig. A.7).

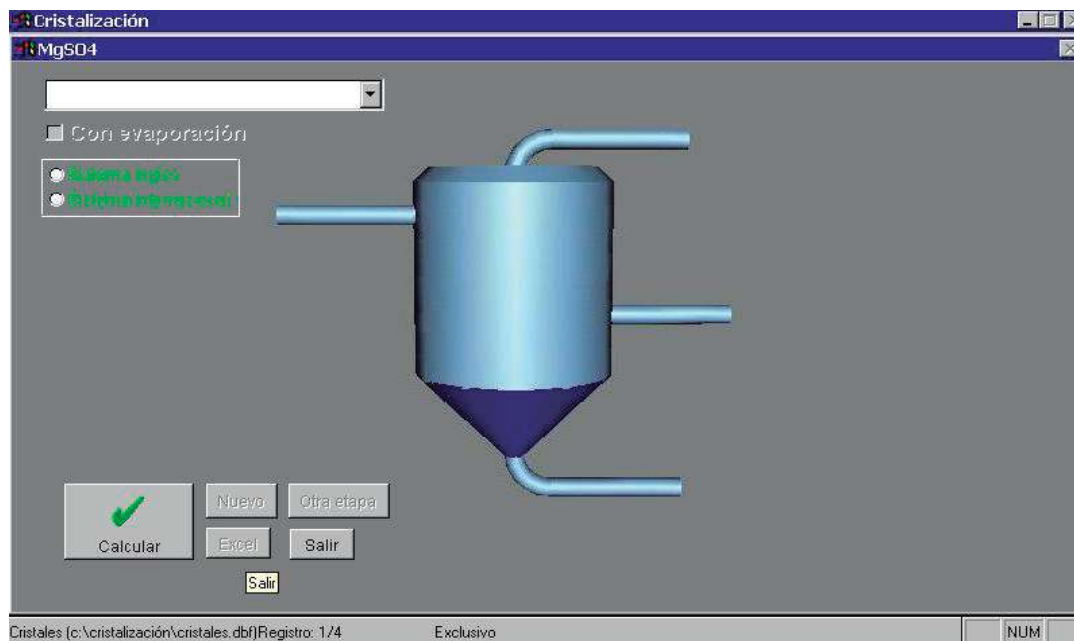


Figura A.7

Aquí se deben realizar las elecciones de tipo de cristal, evaporación y sistema de unidades, de manera que el formulario queda de la siguiente forma (Fig. A.8).

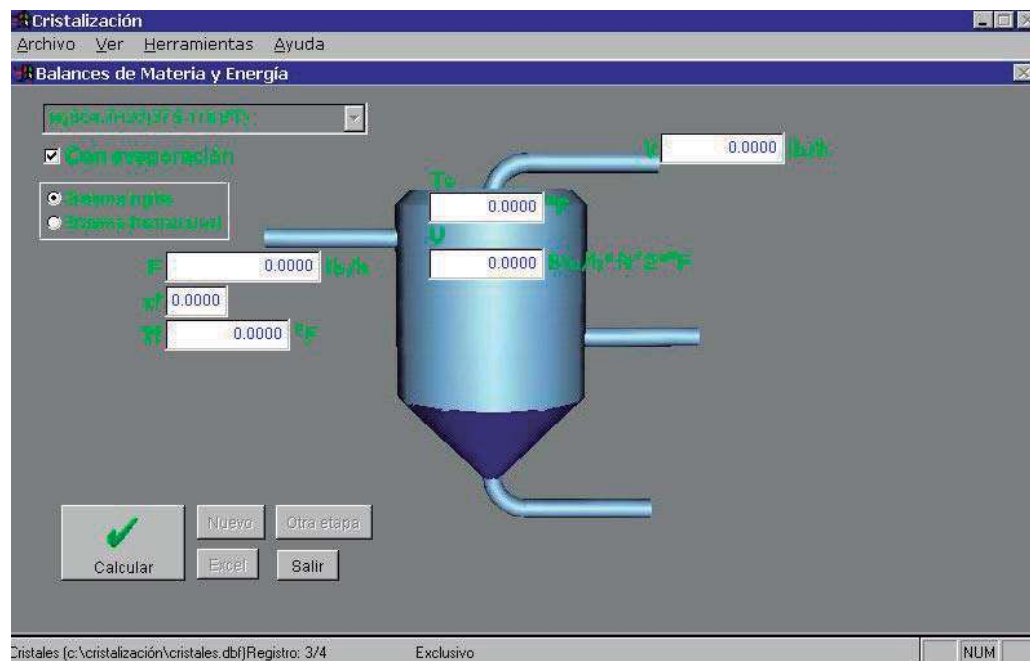


Figura A.8

En esta forma se introducen los datos requeridos de Flujo de alimentación, fracción en peso de la alimentación, temperatura de alimentación, temperatura de operación del cristalizador y cantidad de agua evaporada en el caso de evaporación. Después se da clic al botón calcular, el cual, lleva a cabo la ejecución de las diversas subrutinas con las que cuenta realizando los balances de la manera descrita anteriormente y reporta los resultados obtenidos en pantalla (Fig. A.9) además de habilitarse la opción de visualizarlos en "Excel" en forma de tabla para su edición y posterior uso.

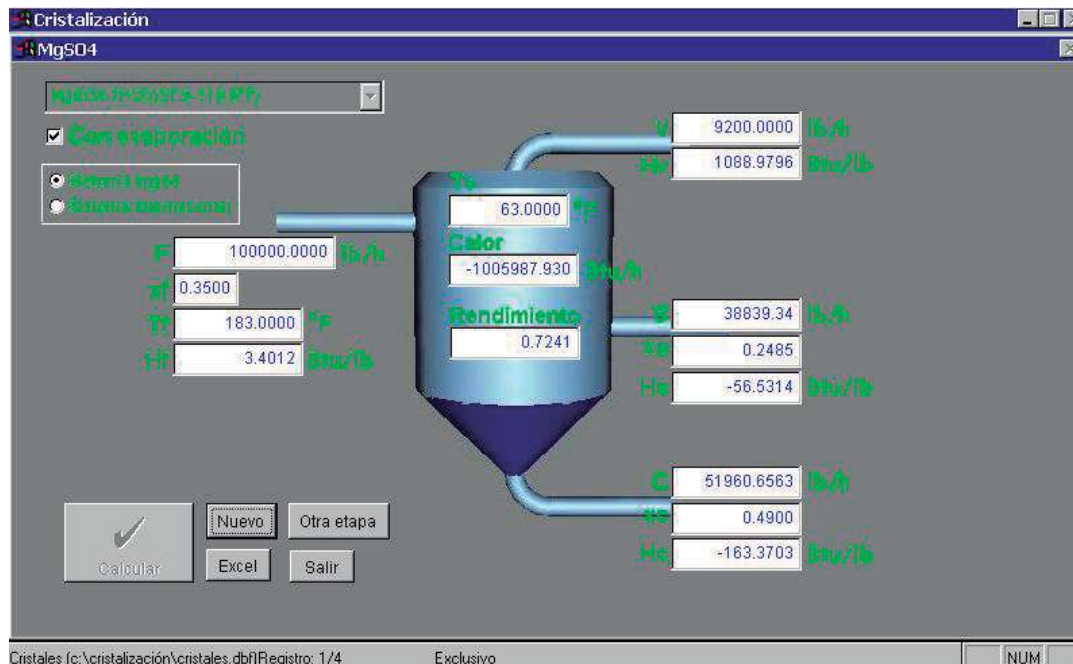


Figura A.9

También al realizar el cálculo se habilita una opción la cual permite hacer un cálculo sucesivo, lo cual permite cambiar las condiciones de operación del cristalizador y explorar rutas diferentes para la obtención de un cristal determinado.

Los botones de “nuevo” y “otra etapa” reinician el formulario, con la diferencia que “nuevo” pide todas las variables y “otra etapa” solo temperatura de operación, tipo de cristal y evaporación.

El Botón “Excel” abre una hoja de cálculo en la que se pueden visualizar a manera de tabla los valores de todas las variables de las corrientes y de cristalizador. Se recomienda que este botón solo sea presionado si ya se realizaron todos los cálculos y etapas que se deseen.

Operación del Programa de “Tamices Tyler”

El programa de “Tamices Tyler (McCabe Law)” da inicio en el menú Archivo del programa Cistalización.exe. Al seleccionarlo se abre el programa y se piden los primeros datos (Fig. A.10):

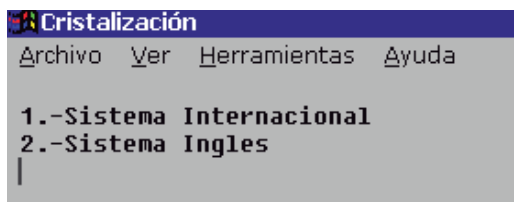


Figura A.10

En esta ventana se selecciona el sistema de unidades que se va a manejar tecleando 1 o 2 según se desee. Al dar “enter” el programa continúa pidiendo ahora los siguientes datos (Fig. A.11):

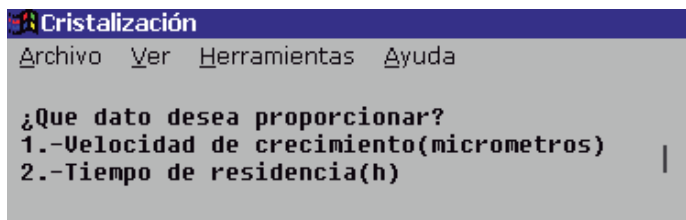
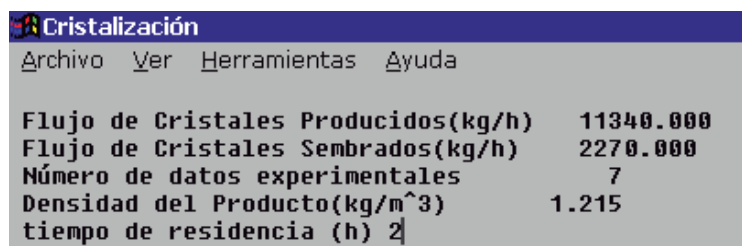


Figura A.11

En esta ventana debemos seleccionar de la misma manera si deseamos proporcionar la velocidad de crecimiento del cristal o el tiempo de residencia. Después se da clic en la tecla “enter” para continuar.

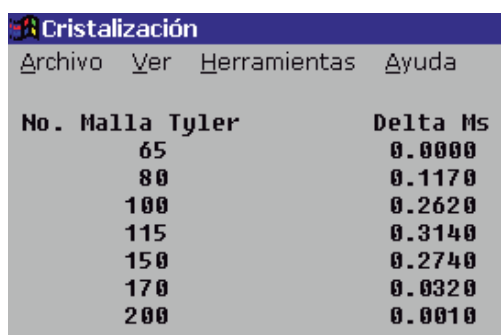
En la siguiente ventana se proporcionan los siguientes datos (Fig. A.12):



Cristalización	
Archivo Ver Herramientas Ayuda	
Flujo de Cristales Producidos(kg/h)	11340.000
Flujo de Cristales Sembrados(kg/h)	2270.000
Número de datos experimentales	7
Densidad del Producto(kg/m ³)	1.215
tiempo de residencia (h)	2

Figura A.12

Como se aprecia en la figura de arriba son requeridos los datos de Flujo de cristales producidos, el flujo de cristales sembrados, el número de datos experimentales con los que se cuenta, la densidad del producto, y el parámetro que se haya elegido en la ventana anterior. Todos en las unidades elegidas en la primera ventana. Una vez que se da clic en la tecla “enter” se sigue a la siguiente y última ventana de datos (Fig. A.13).



Cristalización	
Archivo Ver Herramientas Ayuda	
No. Malla Tyler	Delta Ms
65	0.0000
80	0.1170
100	0.2620
115	0.3140
150	0.2740
170	0.0320
200	0.0010

Figura A.13

Como se puede observar en esta ventana se proporcionan los datos experimentales para la distribución de cristal, los cuales deben ser Número de malla utilizado y fracción de retención en cada malla. De esta manera al dar clic nuevamente en “enter” se despliegan los resultados del análisis de partícula y la solución de la Ley de McCabe. Los datos de Apertura de malla los toma consultando la base de datos llamada “Tyler.dbf”, de manera que puede calcular los tamaños promedio de la siembra y ahorrar mucho espacio en memoria del programa.

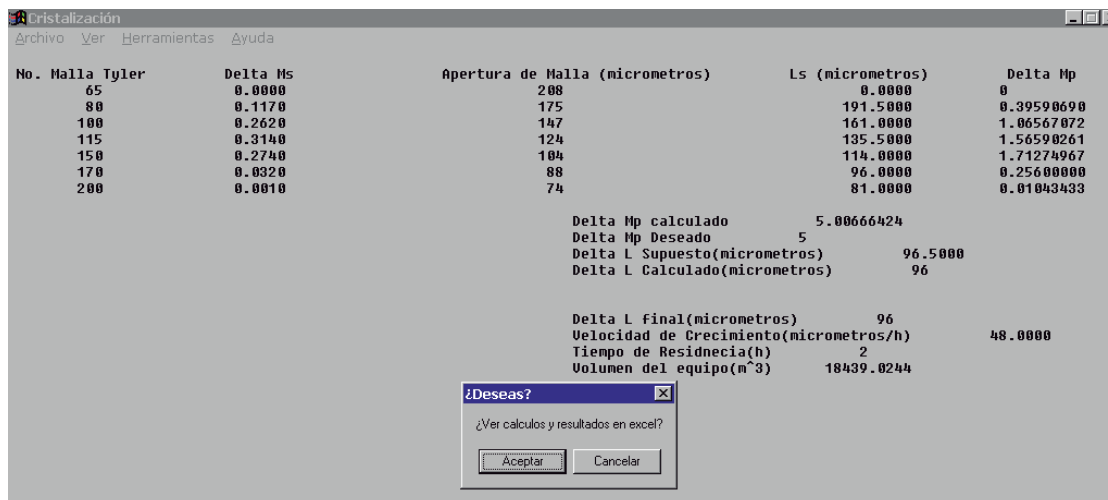


Figura A.14

En esta ventana (Fig. A.14) se muestran los resultados y además se da la opción de visualizar los resultados de cada iteración en Excel, que al aceptar se visualiza (Fig. A.15).

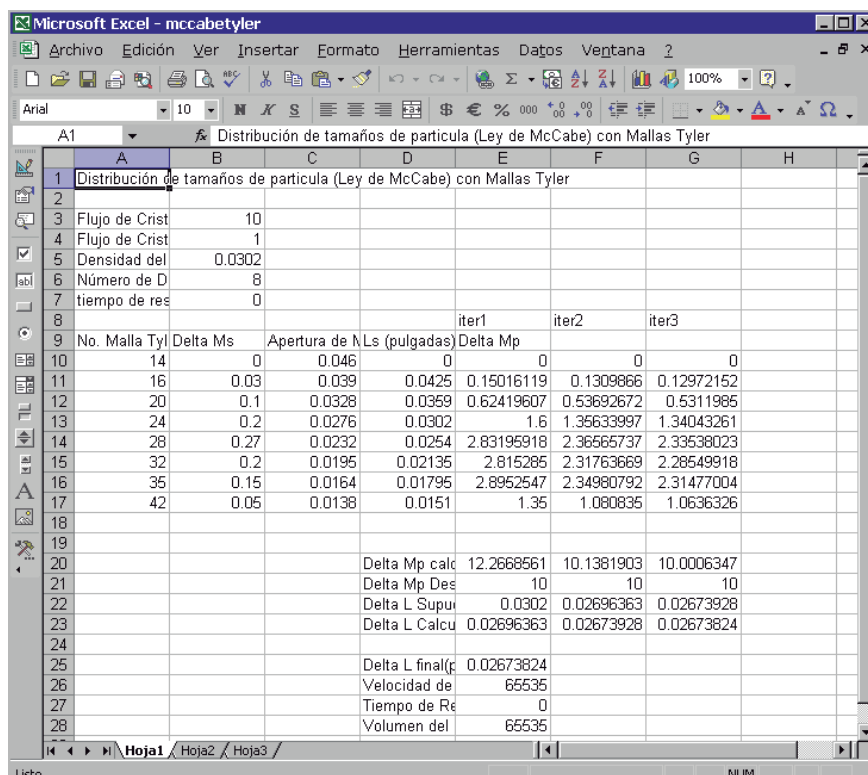


Figura A.15

Gráficas del Sulfato de Magnesio

Como ya se mencionó, dentro del menú “Ver” se encuentran las gráficas de Temperatura contra concentración, y entalpía contra concentración. Ambas tienen su acceso en el menú “Ver” del programa de cristalización.exe y solo consiste en una ventana que muestra las gráficas (Fig. A.16).

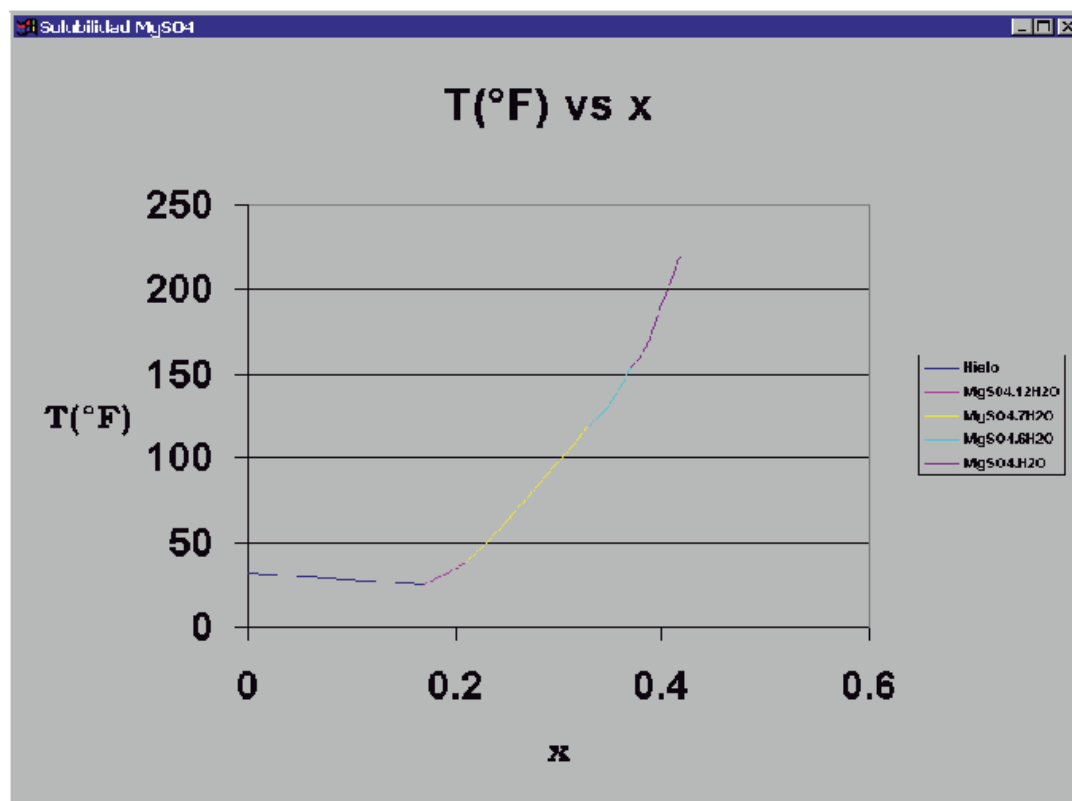


Figura A.16

Estas gráficas solo tienen un fin informativo de manera que es todo lo que hacen. Una vez que se consulto el gráfico solo se da clic en la y se cierra la ventana. También se puede acceder a los datos o al archivo de Excel si se desea imprimir la información dando doble clic sobre el gráfico.

Operación del “Convertidor de Unidades”

Esta aplicación se encuentra disponible en el menú “Herramientas” del programa de Cristalización.exe. Al dar clic en esta opción se despliega el siguiente formulario (Fig. A.17):

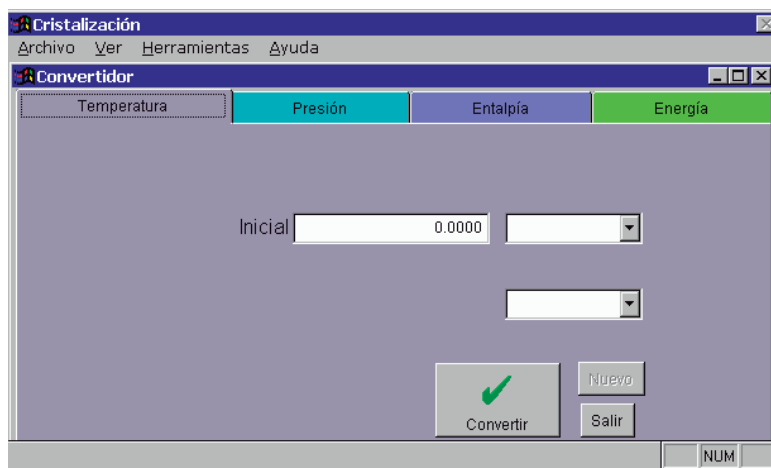


Figura A.17

En esta ventana lo que se hace es, primeramente seleccionar en las pestañas la dimensión que deseamos convertir. Después se alimenta el valor que deseamos convertir y se selecciona la unidad base y la unidad a la que se desea convertir. Por último se da clic en el botón “Convertir” y se obtiene (Fig. A.18):



Figura A.18

Operación de la aplicación “Tablas de Vapor”

Esta herramienta se encuentra en el menú “Herramientas” del programa y como su nombre lo indica son las tablas de vapor de agua en las que se puede consultar para una temperatura dada las propiedades como, la presión, la entalpía, la entropía, la energía interna y el volumen específico tanto como para el vapor como para el líquido. El formulario inicial es (Fig. A.19):

The screenshot shows a software window titled "Cristalización" with a subtitle "Tablas de vapor saturado". It features a menu bar with "Archivo", "Ver", "Herramientas", and "Ayuda". The main interface includes a temperature input field (T) set to 0.0000, a list of thermodynamic properties (P, V, ΔV, W, U, ΔU, Uv, H, ΔH, Hv, S, ΔS, Sv) each with a corresponding value of 0, and a section for selecting units ("Sistema Internacional" or "Sistema Inglés"). Action buttons include "Calcular" (with a green checkmark), "Nuevo", and "Salir". A "NUM" button is located at the bottom right.

Figura A.19

En este formulario se proporciona la temperatura a la que se van a buscar los valores con sus respectivas unidades, además de seleccionar si los resultados deben ser visualizados en unidades del sistema internacional o en unidades inglesas.

Una vez capturado esto se da clic en el botón “calcular” y se visualizan los datos de tablas de vapor según los apéndices del libro “Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química” de los autores Smith-VanNess-Abbott. Cabe mencionar que una vez realizado el cálculo pueden cambiarse las unidades y visualizar los valores en las unidades deseadas.

El formulario queda de la siguiente manera (Fig. A.20):

Cristalización
 Archivo Ver Herramientas Ayuda

Tablas de vapor saturado

UNIDADES:
☐ Sistema Internacional
☒ Sistema Inglés

T: 50.0000 °C

P: 1.7897652180 psia

VI: 0.0162106208 ft³/lb

ΔV: 192.8615360000 ft³/lb

W: 193.0217200000 ft³/lb

UI: 89.9359 Btu/lb

ΔU: 960.5348 Btu/lb

Uv: 1050.5137 Btu/lb

HI: 89.9789 Btu/lb

ΔH: 1024.4186 Btu/lb

Hv: 1114.3975 Btu/lb

SI: 0.1680274575 Btu/lb*R

ΔS: 1.7612669145 Btu/lb*R

Sv: 1.9292943720 Btu/lb*R

Calcular

Nuevo

Salir

NUM

Figura A.20

Agregar o Editar Cristales

Esta Herramienta es una de las más importantes del programa, ya que permite enriquecer la base de datos del programa y hacerlo más versátil. Esta opción está disponible en el menú “Herramientas” del programa bajo el nombre de “Agregar o Editar Cristales”. Al seleccionar esta opción se abre un formulario como el siguiente (Fig. A.21).

Cristalización
 Archivo Ver Herramientas Ayuda

Datos Cristales

CONSULTAR NUEVO EDITAR

ELIMINAR CONSULTAR CONSULTAR

SALIR

Cristales (en: cristalización/cristales.dat) Registro: 1/4 Exclusivo

NUM

Figura A.21

En este formulario se selecciona si se desea “consultar” los cristales existentes o si se desea agregar uno “nuevo”. Lo más recomendable es consultar la base de datos primero, de manera que se visualice la forma en que están alimentadas las correlaciones de los cristales y visualizar que cristales incluye la base de datos. Hecho esto se despliega una tabla (Fig. A.22) de la siguiente manera.

[illegible]

Figura A.22

En esta ventana se selecciona el cristal que se desea consultar y se cierra la tabla dando clic en la  o dando clic a las teclas “control + w”. Haciendo esto se visualizan los datos en el formulario principal de la siguiente manera (Fig. A.23).

La imagen muestra una ventana de software titulada 'Cristalización'. Dentro, hay un sub-ventana 'Datos Cristales' que contiene varios campos de entrada con los siguientes valores pre-llenados:

- NOMBRE: $MgSO_4 \cdot H_2O (154.4-230^\circ F)$
- Ti (°F): 154.4000
- Tu (°F): 230.0000
- xc: $120/138$
- xlm: $(t+371.06)/1407.7$
- ha (Btu/Lb): $-11.2051-393.2324 \cdot x_f + 0.8319 \cdot t_f$
- hc (Btu/Lb): $-77.5809 + 14.5368 \cdot x_c + 0.2893 \cdot t$
- hs (Btu/Lb): $-11.2051-393.2324 \cdot x_l + 0.8319 \cdot t$

Debajo de los campos hay una fila de botones: CONSULTAR, NUEVO, EDITAR, ELIMINAR, GUARDAR, CANCELAR y SALIR. En la parte inferior de la ventana, la barra de estado indica 'Cristales [c:\cristalización\cristales.dbf] Registro: 1/4' y 'Exclusivo'.

Figura A.23

En esta ventana se tiene la opción de borrar el registro o editar los valores ya existentes. Para el caso en el que se elija “nuevo” el formulario adopta la misma forma, con el único cambio de que las cajas de texto están vacías.

Los valores que tienen que ser introducidos son:

Nombre: en esta caja se pone el nombre de la especie que se está incluyendo. Se recomienda ponerlo seguido del rango de temperaturas de trabajo como se muestra en la figura de arriba.

Ti(°F): Aquí se pone el valor más bajo de temperatura en °F del rango de operación de las correlaciones.

Tu(°F): Aquí se pone el valor más alto de temperatura en °F del rango de operación de las correlaciones.

xc: Aquí se pone el valor de la fracción del cristal ya sea un número, una división o una función de la temperatura de operación.

xlm: Aquí se alimenta una función de la temperatura para calcular la concentración del licor madre que sale como producto.

ha(Btu/lb): Se alimenta una función de la temperatura de alimentación y de la concentración de alimentación para el cálculo de la entalpía de la solución que entra en la alimentación en Btu/Lb.

hc(Btu/lb): Se alimenta una función de la temperatura de operación y de la concentración del cristal producido para el cálculo de la entalpía del cristal producido en Btu/Lb.

hs(Btu/lb): Se alimenta una función de la temperatura de operación y de la concentración del licor producido para el cálculo de la entalpía del licor producido en Btu/Lb.

Una vez capturados los datos se da clic en el botón “guardar” si se está seguro de los datos o “cancelar” si no se sabe con exactitud. Los datos alimentados se guardarán en la base de datos “Cristales.dbf” que contiene las correlaciones de los cristales existentes.

Ayuda

En este menú se encuentran las opciones “Acerca del Programa” y “Acerca de Cristalización”. Estas dos opciones lo único que hacen es abrir los archivos de ayuda respecto al tema de Cristalización y respecto al programa “Cristalización”. Ambos en archivos de HTML.