



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA**

**ESTUDIO DEL BALANCE DE POBLACIÓN EN
CRISTALIZACIÓN POR LOTES**

Tesis presentada por:

Alejandra Iveth Barrón Franco

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
Requisito para Obtener el
Grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich., Noviembre del 2011

RESUMEN

ESTUDIO DEL BALANCE DE POBLACIÓN EN CRISTALIZACIÓN POR LOTES

Por

Alejandra Iveth Barrón Franco

Noviembre del 2011

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Luis I. Salcedo Estrada

En muchos casos el producto que sale de una industria química, tiene que estar en la forma cristalina. Los cristales se han producido mediante diversos métodos de cristalización que van desde los más sencillos hasta procesos continuos rigurosamente controlados y otros con muchos pasos o etapas diseñados para proporcionar un producto que tenga uniformidad en la forma de tamaño de partícula y pureza del producto. La distribución de tamaño de cristal, es uno de los factores importantes en el análisis de sistemas de cristalización, por ello es necesario el estudio de los balances de población ya que son los encargados del análisis de distribución de partículas en los diferentes tiempos del proceso.

En el presente trabajo se estudiaron diferentes tipos de balances de población existentes en la bibliografía y se propone uno en dos dimensiones, para el modelo matemático de cristalización por lotes, que consta de Balance de Masa, Balance de Energía, Balance de Población y Relaciones Constitutivas.

Así mismo, se solucionó matemáticamente dicho modelo, debido a que es altamente no lineal y bidimensional, se utilizaron varios esquemas numéricos para la solución del sistema. También se calculó el factor de forma del cristal del sulfato de amonio, ya que en el modelo matemático en una dirección se utilizó el factor de forma de una esfera. Ya teniendo el modelo matemático, se resolvió mediante la

programación en PGI Visual Fortran 2010, para obtener los valores de los parámetros (once).

En comparación con los datos experimentales del sulfato de amonio se observó que los datos obtenidos con el modelo bidimensional propuesto representa correctamente la tendencia de los datos experimentales para algunas variables a las diferentes velocidades de agitación, con lo cual podemos representar el comportamiento del proceso de cristalización sin la necesidad de realizar corridas experimentales y de esta manera poder usar el modelo para fines de control de distribución de tamaño de cristal.

INDICE

Resumen	ii
Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	viii
Nomenclatura	x
Agradecimientos	xii

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1.Objetivo general	2
1.2.2.Objetivos específicos	2
1.3 Justificación	2
1.4 Alcance	2
1.5 Hipótesis	3

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

2.1 Cristalización	4
2.1.1 Conceptos básicos	6
2.1.1.1 Solubilidad	7
2.1.1.2 Sobresaturación	7
2.1.2 Proceso de cristalización	7
2.1.2.1 Nucleación	8
2.1.2.2 Crecimiento del cristal	10
2.2 Balances de población	12
2.3 Modelado de cristalizadores	13
2.4 Modelo matemático de un cristalizador	16
2.5 Modelo matemático en una dimensión (actual)	17

CAPITULO 3. METODOLOGIA

3.1 Desarrollo del balance de población (dos direcciones)	22
3.2 Discretización del balance de población	23
3.3 Modelo matemático de un cristalizador	30
3.4 Modelo matemático	30
3.5 Cálculo de la longitud L_2 para el cristal	33
3.6 Calculo del factor de forma del cristal	35
3.7 Método de Simpson multivariable	38
3.8 Solución del modelo	40
3.9 Optimización de parámetros	41

CAPITULO 4. RESULTADOS

4.1 Modelo matemático propuesto	42
4.2 Optimización de parámetros	44
4.3 Exponentes y constantes cinéticas	52
4.4 Análisis estadístico de variables usadas para la optimización	63

CONCLUSIONES

Conclusiones	72
Recomendaciones	73

BIBLIOGRAFIA

APENDICE A. Balance de población	76
APENDICE B. Balance de masa	80
APENDICE C. Balance de energía	86
APENDICE D. Datos y propiedades físicas	91
APENDICE E. Datos experimentales	96
APENDICE F. Factor de forma del cristal	100
APENDICE G. Análisis dimensional del modelo teórico	112
APENDICE H. Programa en Fortran del modelo matemático	118

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Longitudes de la Fotografía 1	34
Tabla 3.2 Longitudes de la Fotografía 2	34
Tabla 3.3 Longitudes de la Fotografía 3	34
Tabla 3.4 Longitudes de la Fotografía 4	34
Tabla 3.5 Longitudes de la Fotografía 5	35
Tabla 3.6 Promedio de las relación L_1/L_2 de los cristales	35
Tabla 4.1 Parámetros de ajuste para las cinéticas de nucleación, crecimiento y producción-reducción para un sistema en dos dimensiones.	44
Tabla 4.2 Masa de cristales formados a 200rpm	63
Tabla 4.3 Temperatura a 200rpm	64
Tabla 4.4 Concentración a 200rpm	64
Tabla 4.5 Masa de cristales formados a 300rpm	65
Tabla 4.6 Temperatura a 300rpm	65
Tabla 4.7 Concentración a 300rpm	66
Tabla 4.8 Masa de cristales formados a 400rpm	66
Tabla 4.9 Temperatura a 400rpm	67
Tabla 4.10 Concentración a 400rpm	67
Tabla 4.11 Porcentaje de error para la media para la MCF	69
Tabla 4.12 Porcentaje de error para la desviación estándar para la MCF	69
Tabla 4.13 Porcentaje de error para la media para la T	70
Tabla 4.14 Porcentaje de error para la desviación estándar para la T	70
Tabla 4.15 Porcentaje de error para la media para la C	71
Tabla 4.16 Porcentaje de error para la desviación estándar para la C	71
Tabla E.1 Distribución de tamaño de cristal	96
Tabla E.2 Parámetros de ajuste para las cinéticas para L_1 y L_2	97
Tabla E.3 Condiciones iniciales del cristalizador	98
Tabla E.4 Tamaño de cristales (L_1 , L_2)	98
Tabla F.1 Dimensiones de la Figura F.3	102
Tabla F.2 Dimensiones de la Figura F.4	103

Tabla F.3	Dimensiones de la Figura F.5	103
Tabla F.4	Promedio de la relación L_1/L_2	103
Tabla G.1	Descripción de variables, unidades y dimensiones de balance de población	112
Tabla G.2	Descripción de variables, unidades y dimensiones para la condición frontera	112
Tabla G.3	Descripción de variables, unidades y dimensiones para la velocidad de nucleación	113
Tabla G.4	Descripción de variables, unidades y dimensiones para la velocidad de crecimiento	114
Tabla G.5	Descripción de variables, unidades y dimensiones para la velocidad de producción-reducción	114
Tabla G.6	Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de masa	116
Tabla G.7	Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en el interior del cristizador	116
Tabla G.8	Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en la chaqueta de enfriamiento	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Zonas en la cristalización	6
Figura 2.2 Etapas de formación de un cristal	8
Figura 2.3 Clasificación de mecanismos de nucleación	9
Figura 2.4 Etapas de crecimiento de un cristal	11
Figura 2.5 Proceso de modelado	16
Figura 3.1 Paralelepípedo	33
Figura 3.2 Cristal de sulfato de amonio sólido iSA 75x <u>100um</u>	36
Figura 3.3 Imagen sólida del sulfato de amonio	37
Figura 3.4 Cristal fragmentado	37
Figura 4.1 Parámetro k_b para la velocidad de nucleación	45
Figura 4.2 Parámetro b para la velocidad de nucleación	45
Figura 4.3 Parámetro o para la velocidad de nucleación	46
Figura 4.4 Parámetro p para la velocidad de nucleación	46
Figura 4.5 Parámetro k_{g1} para la velocidad de crecimiento en L_1	47
Figura 4.6 Parámetro g_1 para la velocidad de crecimiento en L_1	47
Figura 4.7 Parámetro h_1 para la velocidad de crecimiento en L_1	48
Figura 4.8 Parámetro k_{g2} para la velocidad de crecimiento en L_2	48
Figura 4.9 Parámetro g_2 para la velocidad de crecimiento en L_2	49
Figura 4.10 Parámetro h_2 para la velocidad de crecimiento en L_2	49
Figura 4.11 Parámetro k_a para la velocidad de producción-reducción	50
Figura 4.12 Parámetro c para la velocidad de producción- reducción	50
Figura 4.13 Parámetro k para la velocidad de producción- reducción	51
Figura 4.14 Parámetro d para la velocidad de producción-reducción	51
Figura 4.15 Masa de cristales formados a 200rpm	52
Figura 4.16 Temperatura a 200rpm	53
Figura 4.17 Concentración a 200rpm	54
Figura 4.18 Velocidad de nucleación a 200rpm	54
Figura 4.19 Velocidad de crecimiento a 200rpm	55
Figura 4.20 Velocidad de producción-reducción a 200rpm	55

Figura 4.21 Sobresaturación relativa a 200rpm	56
Figura 4.22 Masa de cristales formados a 300rpm	56
Figura 4.23 Temperatura a 300rpm	57
Figura 4.24 Concentración a 300rpm	57
Figura 4.25 Velocidad de nucleación a 300rpm	58
Figura 4.26 Velocidad de crecimiento a 300rpm	58
Figura 4.27 Velocidad de producción – reducción a 300rpm	59
Figura 4.28 Sobresaturación relativa a 300rpm	59
Figura 4.29 Masa de cristales formados a 400rpm	60
Figura 4.30 Temperatura a 400rpm	60
Figura 4.31 Concentración a 400rpm	61
Figura 4.32 Velocidad de nucleación a 400rpm	61
Figura 4.33 Velocidad de crecimiento a 400rpm	62
Figura 4.34 Velocidad de producción – reducción a 400rpm	62
Figura 4.35 Sobresaturación relativa a 400rpm	63
Figura F.1 Cristal de sulfato de amonio 75x <u>100um</u>	101
Figura F.2 Corte transversal del cristal	101
Figura F.3 Cristal de sulfato de amonio iSA <u>20x 1mm</u>	102
Figura F.4 Cristales de sulfato de amonio iSA <u>b 20x1mm</u>	102
Figura F.5 Sección superior derecha de la Figura F.10	104
Figura F.6 Sección derecha de la Figura F.10	105
Figura F.7 Área de un rectángulo	105
Figura F.8 Imagen sólida del sulfato de amonio	105
Figura F.9 Corte transversal del cristal seccionado	106
Figura F.10 Sección superior izquierda de la Figura F.9	106
Figura F.11 Sección izquierda de la Figura F.9	107
Figura F.12 Sección izquierda y derecha de la Figura F.8	108
Figura F.13 Parte central del cristal	109
Figura F.14 Sección de los costados del cristal	109
Figura F.15 Sección inferior y superior del cristal	110

NOMENCLATURA

A_0 = Área de transferencia de calor del sistema al medio de enfriamiento.

B^0 = Velocidad de nacimiento de cristales de tamaño cero.

C_p = Capacidad calorífica de la solución.

C_{p_a} = Capacidad calorífica del agua.

$C_{p_{ag}}$ = Capacidad calorífica del agua.

C = Concentración de soluto (masa de soluto / masa solvente).

C_s = Concentración de saturación.

DTC = Distribución de tamaño de cristal.

F_{agi} = Flujo de agua que entra a la chaqueta.

FTM = Factor de transferencia de malla.

G = Velocidad de crecimiento.

G_{L1}, G_{L2} = Velocidad de Crecimiento en L_1 y L_2 .

h = Relación entre V y M_{SL} .

K_v = Factor de forma del volumen del cristal.

$m_3(t)$ = Momento 3.

M_T = Densidad de cristales en suspensión.

M_p = Masa por capacidad calorífica de la suspensión ($\delta V C_p$).

n = Densidad de población en número.

N_r = Revoluciones por minuto del agitador.

n_0 = Densidad de población al inicio ($t = 0$).

n_i = Número de partículas individuales $i=1:98$

n_T = Número total de partículas.

R_c = Velocidad global de transferencia de masa del soluto al cristal o velocidad de cristalización

S_r = Sobresaturación relativa.

T = Temperatura de la suspensión.

T_{amb} = Temperatura ambiente.

T_{ag} = Temperatura del agua de enfriamiento.

T_{agi} = Temperatura del agua de enfriamiento a la entrada de la chaqueta.

T_0 = Temperatura de la solución al tiempo inicial.

T_r = Temperatura del medio de enfriamiento.

T_{r0} = Temperatura del agua al entrar a la chaqueta.

t = Tiempo.

L = Longitud de tamaño de cristal.

L_1 = Longitud del largo del cristal.

L_2 = Longitud del ancho del cristal.

L_0 = Tamaño del cristal al nacer.

U_0 = Coeficiente global de transferencia de calor con referencia externa del sistema al medio de enfriamiento.

V = Volumen total del cristizador.

V_a = Volumen del agua en la chaqueta.

V_{ag} = Volumen del agua en la chaqueta.

$k_a, k_b, k_g, b, c, d, g, h, k, o, p$ = Constantes cinéticas.

$k_{a1}, k_{b1}, k_{g1}, b_1, c_1, d_1, g_1, h_1, k_1, o_1, p_1$ = Constantes cinéticas para L_1 .

$k_{a2}, k_{b2}, k_{g2}, b_2, c_2, d_2, g_2, h_2, k_2, o_2, p_2$ = Constantes cinéticas para L_2 .

Símbolos Griegos:

α = Velocidad de producción-reducción.

ρ_a = Densidad del agua.

ρ_{ag} = Densidad del agua. (CAP.3)

ρ_c = Densidad del cristal.

δ_c = Densidad del cristal.

ΔH_c = Calor de cristalización.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer ante todo a Dios, por darme vida, salud, a mi familia y el haberme permitido conocer a gente maravillosa a la que quiero y admiro.

Dr. Luis I. Salcedo Estrada, director de tesis, por su asesoría, apoyo y paciencia durante el proceso de titulación. Así como también por ser un ejemplo para mí de trabajo, constancia y dedicación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en especial al Posgrado de Ingeniería Química por haberme brindado las herramientas y conocimientos necesarios para mi formación académica.

A los miembros de la mesa, Dr. Luis I. Salcedo Estrada, Dr. José Luis Rico Cerda, Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Javier Lara Romero y Dr. Manuel Arroyo Albiter por las observaciones y comentarios propositivos para el mejoramiento de mi trabajo.

A mi Madre por su apoyo y amor incondicional que solo una madre puede dar, por ser la guía de mi vida, un ejemplo de mujer a la que quiero y respeto.

A mi sobrina Lesli gracias por haber llegado a mi vida para llenarla de risas y luz.

A mi Hermana gracias por ser la compañera de juegos desde niñas y su ahora su compañía, gracias a sus amigos que también los siento como míos Dulce Campos y Jorge Ortiz.

A mi tía Lupita Barrón por el apoyo y consejos.

A mis amigos que siempre están presentes con su compañía a pesar de la distancia, Martín Látigo, Jesús Peralta, Eduardo Núñez y Oscar Ramírez, gracias a todos por las aventuras compartidas.

Gladys Jiménez, Francisco J. Sánchez, Carlos J. Alvarado, Omar Surisadai, Daniel Cedeño, Iohana Sánchez y Jessica Álvarez gracias por su apoyo, compañía y momentos especiales.

A mi amiga de toda la vida Josefina Hurtado que a pesar de la distancia siempre a estado presente en mi vida, gracias por su apoyo y aliento en momentos difíciles.

A Josué Escárcega por el apoyo brindado y compañía en todo momento durante ya varios años gracias por su amistad y momentos compartidos.

Gladys Adrián gracias por su compañerismo durante los primeros semestres de este proceso de maestría.

A mis compañeros Maritza, Carmina⁺, Memo, Hugo y Sandy por haberme aceptado en su grupo y hacerme sentir como una más de ellos, que estaban juntos desde primer semestre.

A la planta docente y administrativa de la División de Estudios de Posgrado, Mary, Sra. Roció, Lolita y Jorge por el apoyo su amistad y apoyo durante mis estudios de maestría.

Y gracias a todas aquellas personas que llegaron a mi vida y que no menciono sus nombres no por ser menos importantes pero que dios mando como ángeles a mi vida a darme lecciones, enseñanzas y alegrías, que algunas siguen presentes y otras solo fueron parte de un momento.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se plantean el objetivo general así como los objetivos específicos, el alcance y la hipótesis llevados a cabo en el desarrollo del presente trabajo.

1.1 Generalidades

En la industria química una gran cantidad de productos son obtenidos en forma sólida, existen varios procesos para ello, pero la cristalización es una de las más antiguas y económicamente más importantes en la industria de separación y purificación. La cristalización es importante como proceso industrial por los diferentes materiales que son y pueden ser comercializados en forma de cristales. Su empleo tan difundido se debe probablemente a la gran pureza y la forma atractiva del producto químico sólido, que se puede obtener a partir de soluciones relativamente impuras en un solo paso de procesamiento. En términos de los requerimientos de energía, la cristalización requiere mucho menos energía para la separación, que la evaporación y otros procesos de separación. Además los cristales son la forma más pura de la materia. Pero a pesar de todo esto el proceso ha sido poco estudiado y no se ha logrado obtener un modelo matemático que ayude eficientemente a la predicción de distribución de tamaño de cristales.

En muchos casos, el producto que sale para la venta en una planta, tiene que estar en forma cristalina. Las especificaciones de los productos son cada vez más rígidas, por lo que es necesario tener un buen conocimiento del comportamiento del proceso, y esto hace indispensable tener un buen modelo matemático para el proceso de cristalización.

Debido a que los balances de masa y energía han sido ampliamente estudiados, al igual que sus relaciones constitutivas, y no se han observado cambios significativos en la distribución de tamaño de cristal, es necesario analizar el balance de población del sistema de cristalización para tener una mejor predicción de la realidad.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Proponer al menos un nuevo balance de población que mejore el modelo matemático actual en una dimensión para la cristalización batch por enfriamiento.

1.2.2 Objetivos específicos

- Analizar los balances de población existentes en la bibliografía.
- Proponer un balance de población que pueda ser utilizado en el proceso de cristalización del sulfato de amonio.
- Solucionar el modelo matemático mediante programación.
- Ajustar parámetros del modelo matemático.

1.3 Justificación

En procesos industriales en los cuales el producto terminado son partículas sólidas, el tamaño y forma del cristal son propiedades importantes, ejemplo de ello sería en la industria farmacéutica y electrónica. A fin de seguir el crecimiento de cristales es necesario estudiar y proponer un balance de población para la cristalización batch por enfriamiento, con el fin de mejorar el modelo matemático del proceso, para poder obtener una mejor predicción de la población cristalina, este modelo podría ser utilizado para fines de control, para con ello mejorar la calidad del producto cristalino y disminuir los costos del proceso, al no necesitar utilizar procesos adicionales para obtener el producto cristalino deseado.

1.4 Alcance

- Analizar y estudiar los posibles balances de población que apliquen para el proceso de cristalización batch por enfriamiento.
- Simular el proceso de cristalización con diferentes balances de población teórica y experimentalmente.
- Proponer un nuevo balance de población, al modelo actual de cristalización batch por enfriamiento.

1.5 Hipotesis

Se espera que el balance de población propuesto mejore el modelo matemático para la cristalización por lotes y que con ello se pueda obtener una distribución de tamaño de cristal más cercana a la obtenida experimentalmente obtenido por Salcedo (2005) para el sulfato de amonio grado reactivo.

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

A continuación se describen los antecedentes y aspectos teóricos en que se apoya la investigación.

2.1 Cristalización

La cristalización es un proceso muy importante en la industria química, ya que se fabrican comercialmente vastas cantidades cristalinas de alto valor agregado de diversos productos utilizados en instrumentos ópticos y eléctricos, productos químicos selectos y una alta proporción de los productos en la industria farmacéutica. Es aplicada a gran escala en procesos continuos para la producción de sustancias inorgánicas (Ej. Cloruro de potasio, sulfato de amonio) y en orgánicos (Ej. Ac. Adípico). Y en pequeña escala es aplicada en operaciones batch para producir materiales de alta pureza para la industria farmacéutica y químicos finos (Ej. Aspartame) [1].

La cristalización es un sistema de separación sólido-líquido en el cual hay transferencia de masa del soluto de la solución líquida a una fase cristalina sólida pura. Por lo que se forman partículas sólidas a partir de una fase homogénea. En la cristalización una 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. Es particularmente importante como proceso de separación térmico debido a que requiere menos energía que otros métodos de separación que se emplean frecuentemente, como evaporación.

En las cristalizaciones comerciales no sólo interesa el rendimiento y la pureza de los cristales, sino también el tamaño y forma de los mismos. Casi siempre se desea que los cristales tengan un tamaño uniforme [2].

En la cristalización por enfriamiento la solución se concentra bajando la temperatura hasta que la concentración del soluto es superior a su solubilidad a dicha temperatura, entonces el soluto sale de la solución formando cristales prácticamente puros.

Un cristizador debe tener un tiempo de residencia que permita que las corrientes del proceso lleguen al equilibrio, un régimen de mezclado o contacto que

permita un crecimiento uniforme, y equipos adicionales que permitan incluir adición o remoción de calor.

Para que la cristalización tome lugar, primero que nada debe existir cierto grado de sobresaturación, sin embargo, la sobresaturación por sí misma no basta para que se provoque el crecimiento de los cristales. Antes de que pueda comenzar el crecimiento, debe existir un proceso llamado nucleación el cual se puede definir como la formación de un número de moléculas en agregados, hasta que la tendencia para más crecimiento es mayor que la tendencia de perder moléculas. El número de moléculas para formar el cristal varía ampliamente, dependiendo del compuesto y las condiciones de operación.

Durante el curso de la cristalización de nuevas partículas, la nucleación parece ser generalmente el factor dominante que influye en la distribución del tamaño de cristales (DTC) y es también el proceso menos entendido hasta hoy debido a la complejidad del fenómeno [3].

Una vez que los cristales han sido producidos por el proceso de nucleación, estos crecerán y muchos problemas relacionados a la cristalización son arraigados en el proceso de crecimiento del cristal. El crecimiento se da si se mantiene el sistema en la zona metaestable una vez que se tiene núcleos (ver Figura 2.1) por eso es recomendable mantener el sistema en esta zona [4]. Cabe hacer mención que cada tipo de cristal tiene su propio perfil de enfriamiento, es decir la temperatura cambia con respecto al tiempo.

El tamaño y forma del cristal, es de mucha importancia y son propiedades comunes del cristal, relacionadas al proceso de crecimiento. La pureza del cristal, la perfección, la dureza y la resistencia a la abrasión, son otros parámetros de la partícula que son también relacionados al proceso de crecimiento, aunque estos últimos han recibido poca atención en la literatura.

A escala de laboratorio los cristalizadores batch son utilizados para determinar cinéticas de cristalización, distribución de tamaños de cristal (DTC) y para estudiar la influencia de las condiciones de procesos en la cinética, sobresaturación y DTC [3].

Cristal

Un cristal es una porción homogénea de materia con una estructura atómica ordenada y definida, con forma externa limitada por superficies planas y uniformes, simétricamente dispuestas.

Los cristales se producen cuando un líquido forma lentamente un sólido, por ejemplo, la congelación de un líquido, el depósito de materia disuelta o la condensación directa de un gas en un sólido.

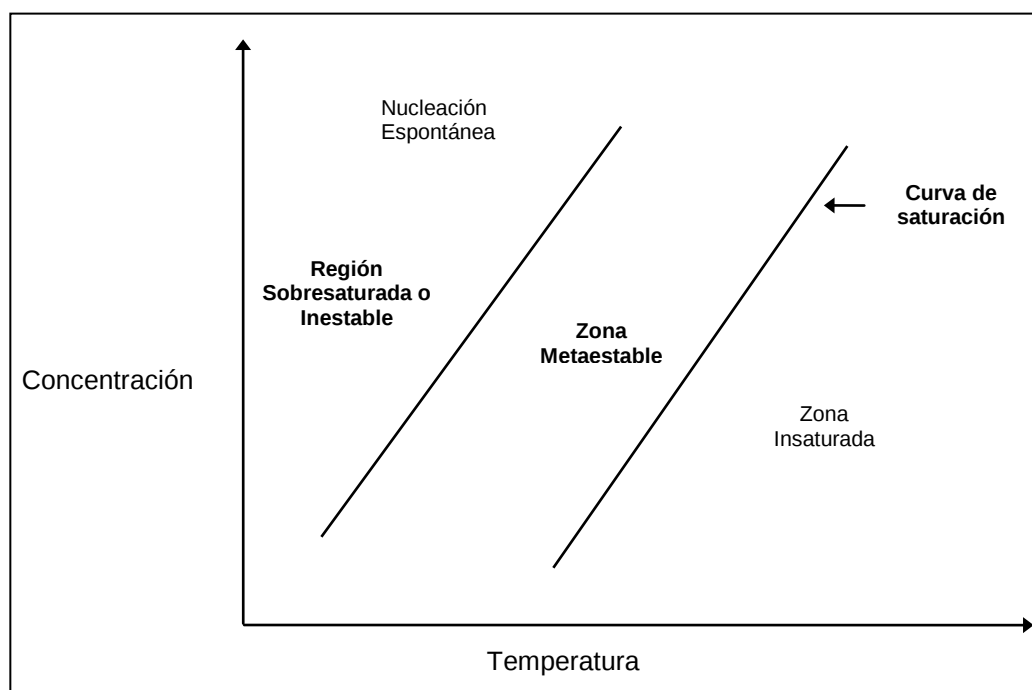


Figura 2.1 Zonas en la cristalización

Los cristales se agrupan en seis sistemas de simetría: cúbico o isométrico, hexagonal, tetragonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclínico.

La mayor parte de la materia sólida tiene sus átomos dispuestos de forma ordenada y, por tanto, tiene estructura cristalina. Los sólidos sin estructura cristalina se denominan amorfos [5].

2.1.1 Conceptos básicos

Algunos conceptos básicos en la cristalización por enfriamiento de la solución son:

2.1.1.1 Solubilidad

Cada sistema tiene una solubilidad en equilibrio que denota la cantidad de material que puede ser disuelto en un solvente o solución a una temperatura dada. Las características de solubilidad son la primera información que se debe conocer acerca del sistema y son con frecuencia la clave en un proceso industrial. En la mayoría de las sustancias, la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura del disolvente. Esto ocurre porque con el incremento de temperatura, el movimiento molecular incrementa y la “tendencia de escape”, así como la solubilidad se incrementa.

2.1.1.2 Sobresaturación

Una solución sobresaturada contiene más soluto disuelto que el necesario para la saturación en equilibrio. Se pueden reconocer dos tipos de sobresaturación:

1. Los estados metaestables.
2. El estado labil.

1. Estado metaestable: Que se encuentra en la zona metaestable (saturada), en donde es improbable la nucleación espontánea pero se da el crecimiento del cristal (ver Figura 2.1).

2. Estado labil: Se da en la zona inestable o lábil (sobresaturada), en donde es probable la nucleación espontánea, más no inevitable (ver Figura 2.1).

2.1.2 Proceso de cristalización

Para que la cristalización tome lugar primero que nada debe existir un cierto grado de sobresaturación, sin embargo la sobresaturación por si misma no basta para que se provoque el crecimiento de los cristales. Antes que pueda comenzar el crecimiento, debe existir un proceso llamado nucleación el cual se puede definir como la formación de un número de moléculas en agregados, hasta que la tendencia para más crecimiento es mayor a la tendencia de perder moléculas. El número de moléculas para formar el cristal varía ampliamente, dependiendo del compuesto y las condiciones de operación.

2.1.2.1 Nucleación

Los cristales son creados cuando se forman núcleos y estos crecen. El proceso cinético de nucleación y crecimiento de cristal requiere que exista sobresaturación dentro de la solución, esto generalmente puede ser obtenido mediante un cambio de temperatura (cristalización o disolución), por remoción de solvente (evaporación) o por adición de un agente a la reacción [6].

El fenómeno de la nucleación se produce como consecuencia de rápidas fluctuaciones locales a escala molecular en una fase homogénea que esta en estado de equilibrio metaestable. Los núcleos cristalinos se pueden formar a partir de moléculas, átomos o iones. Debido a sus rápidos movimientos, estas partículas reciben el nombre de unidades cinéticas, debido a las fluctuaciones, una unidad cinética individual penetra con frecuencia en el campo de fuerza de otra y las dos partículas se unen momentáneamente, lo normal es que se separen inmediatamente, pero si se mantienen unidas, se le unen sucesivamente otras partículas. Las combinaciones de este tipo reciben el nombre de agregados. Al aumentar el agregado se puede ya reconocer y recibe el nombre de embrión. La inmensa mayoría de los embriones tiene una vida muy corta, rompiéndose para volver a formar agregados o unidades individuales. Sin embargo, dependiendo de la sobresaturación, algunos embriones crecen hasta un tamaño suficiente para alcanzar el equilibrio termodinámico con la solución. En este caso el embrión recibe el nombre de núcleo. Los núcleos se encuentran en equilibrio inestable: si pierden unidades de materia se disuelven y si las ganan se transforman en un cristal, la secuencia de etapas en la formación de un cristal, se muestra en la Figura 2.2.

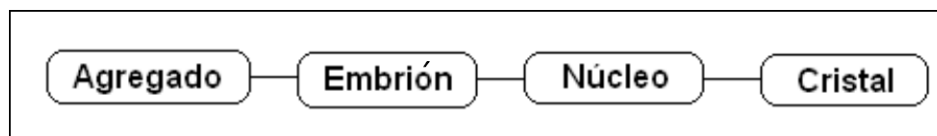


Figura 2.2 Etapas de formación de un cristal

Hay tres categorías principales de nucleación:

1. Nucleación primaria homogénea.
2. Nucleación primaria heterogénea.

3. Nucleación secundaria.

En la Figura 2.3 se resumen estos tipos de nucleación.

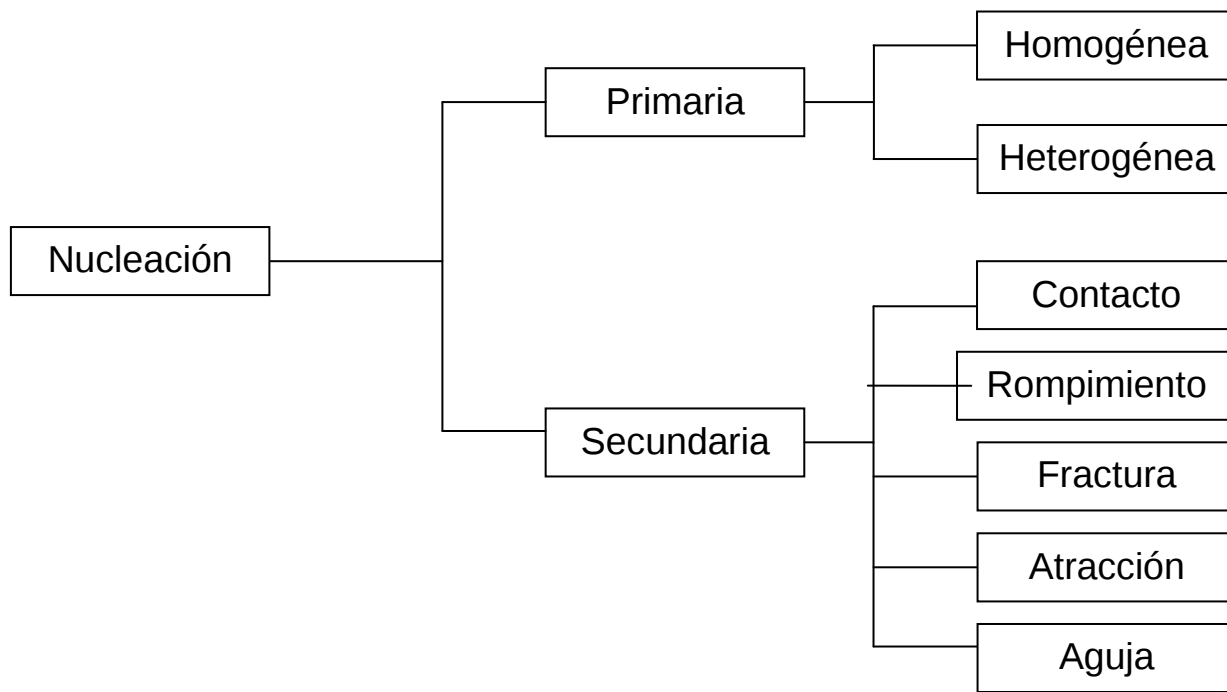


Figura 2.3. Clasificación de mecanismos de nucleación

Nucleación primaria

La nucleación primaria es el resultado de fluctuaciones rápidas y localizadas a escala molecular en una fase homogénea. Las partículas o moléculas del soluto entran en contacto y forman aglomerados; algunas de éstas 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 en la solución.

La nucleación primaria homogénea ocurre en la ausencia de una interfase sólida y se presenta cuando llegamos a la región inestable.

La nucleación primaria heterogénea ocurre en presencia de una interfase diferente que el soluto (tal como arenilla, moho, etc.) en la solución sobresaturada los cuales son los promotores de crecimiento.

Nucleación secundaria

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, o con las paredes de la tubería o del recipiente de proceso. Cuando chocan entre ellos se da por el contacto de los cristales entre ellos y con las paredes del recipiente.

2.1.2.2 Crecimiento del cristal

Una vez que los cristales han sido producidos por el proceso de nucleación estos crecerán, siendo esta etapa importante en el proceso de cristalización. El crecimiento se da si se mantiene el sistema en la zona metaestable una vez que se tienen núcleos, por eso es recomendable mantener el sistema en esta zona.

Etapas de crecimiento de un cristal

Elwell y Scheel describen dos tipos de sitios superficiales donde los átomos (o unidades de crecimiento) pueden ser integradas en la estructura del cristal creciente: un sitio escalón y un sitio de pliegue [15]. Como se ilustra en la Figura 2.4, un sitio escalón es una localización donde dos uniones cercanas pueden ser hechas por un átomo y un cristal. Un sitio de pliegue es una localización donde tres uniones cercanas pueden ser hechas con el cristal. El proceso de crecimiento del cristal ocurre en las siguientes etapas:

1. Transporte del soluto de la solución a la superficie del cristal.
2. Adsorción en la superficie del cristal.
3. Difusión sobre la superficie
4. Unión en un escalón.
5. Difusión a través del escalón.
6. Integración en el cristal en un punto de pliegue.
7. Difusión de moléculas de solvente lejos de la superficie del cristal.
8. Liberación del calor de cristalización y su transporte lejos del cristal.

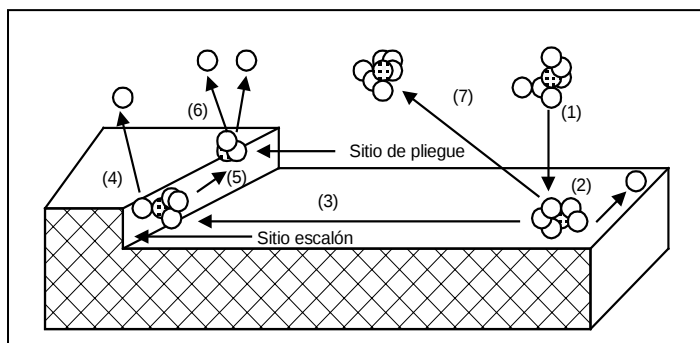


Figura 2.4 Etapas de crecimiento de un cristal

Dada la necesidad de saber más acerca del comportamiento de cristalizadores y el control de los mismos es necesario recurrir a un modelo matemático que permita predecir el comportamiento del sistema en especial el de la distribución de tamaño de partícula, que depende en gran medida de la concentración, temperatura y agitación de la solución, para ello es necesario establecer balances de masa y energía; y el poco estudiado, balance de población, que es el que nos predice el comportamiento de los cristales.

Tipos de cristalizadores

La cristalización se puede dar por tres procesos diferentes:

- Cristalización por enfriamiento
- Cristalización por evaporación
- Cristalización a vacío.

Cristalización por enfriamiento

Si la solubilidad variase mucho con la temperatura, la concentración de saturación se puede sobrepasar por enfriamiento.

Cristalización por evaporación

Se evapora una parte del disolvente, hasta que la cantidad de sustancia disuelta en la solución restante supere la concentración de saturación. Este método se emplea en los casos en que la solubilidad depende poco de la temperatura.

Cristalización a vacío

En este método se aprovecha una combinación de los dos efectos antes mencionados. En un evaporador a vacío se evapora una parte del disolvente. La eliminación del calor necesario enfría además la solución. Este método es ventajoso, ante todo, para los casos de sustancias sensibles a la temperatura, ya que la evaporación en vacío tiene lugar a temperaturas muy bajas.

2.2 Balance de población

Los balances de población son los que nos proporcionan la información sobre la distribución del tamaño de partícula, que es una característica importante en varios procesos químicos tales como filtración, coagulación, fermentación, cristalización y sistemas microbianos, etc. Se ve involucrado el balance de población ya que es de suma importancia a que velocidad va creciendo la población de partículas dentro de los diferentes procesos, son ampliamente usados en la industria para la elaboración de productos de alto valor agregado ejemplo de ellos son las proteínas, productos electrónicos, látex y medicinas [7].

Un modelo fundamental para predecir la dirección de cierta variable de interés que toman las partículas son los Balances de Población, se derivan de sistemas de partículas no lineales que se resuelven mediante ecuaciones integro-diferenciales y describen la velocidad de cambio de distribución de las partículas. Para resolver el modelo de un balance de población completo es necesario la utilización de métodos numéricos y herramientas computacionales.

Los balances de masa y energía no dan información sobre la distribución del tamaño de los cristales (DTC), importante característica que debe considerarse en el diseño de un cristizador. Durante la cristalización se forman continuamente cristales con su consiguiente crecimiento, estableciéndose una distribución de partículas de diferentes tamaños y edades, la cual depende directamente de las velocidades de nucleación y crecimiento.

Las características de las partículas son distintas en fase continua y dispersa, y la presencia de fenómenos fisicoquímicos como la nucleación, crecimiento, coagulación y rompimiento. La interacción entre estos fenómenos afecta fuertemente la forma del

cristal y la DTC, por lo que es importante controlar la operación del proceso para así obtener la DTC y la forma deseada.

Dado el comportamiento no lineal y altamente oscilatorio de los procesos de partículas, junto con la necesidad de controlar su forma y tamaño, y la disponibilidad de equipos con la tecnología necesaria que nos permita su medición rápida y exacta de las partículas, se hace muy difícil el estudio del comportamiento de la DTC. Y aunque existe el equipo para la medición del tamaño de partícula, el ya mencionado sistema oscilatorio dificulta el control efectivo de la medición del tamaño y distribución del cristal.

En la mayoría de los casos el cambio de tamaño de partícula y las interacciones entre partículas tienen efectos significativos en la solución, por lo que es necesario tener un buen modelo matemático del balance de población que nos ayude a predecir su comportamiento, para tener mejor conocimiento del proceso y con ello tener un mejor control del mismo.

2.3 Modelado de cristalizadores

Un modelo es una descripción del mundo real; es una representación simple de formas más complejas, procesos y funciones de fenómenos físicos o ideas. Se utilizan para estudiar, planificar, diseñar o controlar el prototipo. En la mayor parte de los casos, la modelación reduce costos, riesgos y tiempo de ejecución de tareas.

El ingeniero habla ordinariamente de modelos gráficos, modelos esquemáticos, modelos matemáticos, etc. Para un ingeniero un modelo es algo que describe la naturaleza o comportamiento de un proceso real. Tal proceso puede efectuarse por medio de palabras, números, símbolos, esquemas, gráficas, diagramas, ecuaciones, etc.

Los modelos se utilizan en todos los campos: biología, fisiología, ingeniería química, bioquímica, física y economía. Puesto que seguramente es imposible incluir dentro de una sola definición las diferentes aceptaciones de la palabra modelo, se presentan a continuación algunas de las más frecuentes:

1. Modelos físicos (modelos de barcos, plantas piloto y maquetas de edificios).
2. Modelos analógicos (eléctricos, electrónicos y mecánicos).
3. Teorías provisionales (modelo de la gota de líquido para la nucleación).

4. Gráficos y mapas.
5. Enunciados matemáticos y modelos en forma de símbolos.

El modelo de enunciados matemáticos y modelos en forma de símbolos, se refiere al estudio de descripciones matemáticas planteadas para ayudar a analizar y comprender procesos físicos complejos. Así en lugar de construir un modelo físico del sistema, se puede traducir el diseño a ecuaciones matemáticas. Las ecuaciones pueden usarse entonces para predecir el comportamiento del sistema bajo distintas condiciones de operación. Un modelo matemático consiste en una ecuación o grupo de ecuaciones que representan un sistema físico y muchos de los fenómenos físicos pueden describirse mediante modelos matemáticos. Tales modelos pueden estar basados en teorías o leyes científicas que siguen siendo validas con el paso del tiempo, mientras otros tienen una base empírica, y se sustentan en observaciones de experimentos. Los modelos matemáticos diseñados para describir sistemas en ingeniería incluyen ecuaciones y sistemas de ecuaciones algebraicas y diferenciales de varias variables.

Dentro de este tipo de modelos existen tres tipos de modelos y sus combinaciones [9]:

1. Modelos de fenómenos de transporte.
2. Modelos de balance de población.
3. Modelos empíricos.

Modelos de fenómenos de transporte

Estos modelos provienen de principios físico-químicos, son ecuaciones fenomenológicas de variación, que describen la conservación de materia, cantidad de movimiento y energía y constituyen la mayoría de los modelos utilizados por los ingenieros

Modelos de balances de población

Estos modelos usan un tipo especial de balance para el número de entidades contables, denominado balance de población, y son particularmente apropiados para

describir sistemas particulados y son utilizados para determinar tiempos de residencia y otras distribuciones temporales.

Modelos empíricos

Los modelos empíricos son polinomios utilizados para ajustar datos empíricos, como ejemplo de ellos, tenemos el método de “mínimos cuadrados”.

El propósito de la construcción de un modelo matemático, es facilitar la comprensión y mejorar la predicción del proceso.

Modelo matemático

Un modelo matemático es una descripción matemática (a menudo por medio de una función o de una ecuación) de un fenómeno del mundo real, como el tamaño de una población, la demanda de un producto, la velocidad de un objeto que cae, la concentración de un producto en una reacción química, la expectativa de vida de una persona al nacer o el costo de la reducción de las emisiones de gases contaminantes. La finalidad del modelo es comprender el fenómeno y, quizá, hacer predicciones acerca de su comportamiento futuro.

En la Figura 2.5 se ilustra el proceso de modelado matemático. Para esto se identifican y nombran las variables independientes y dependientes y se establecen hipótesis que simplifiquen el fenómeno lo suficiente para que pueda tratarse matemáticamente. Se usaran los conocimientos de la situación física y habilidades matemáticas para obtener ecuaciones que relacionen las variables. En las situaciones en que no existe una ley física que nos guíe quizá se requiera reunir datos (sea en una biblioteca, Internet o nuestros experimentos) y examinarlos en forma de una tabla, para distinguir los patrones. Es probable que nos convenga obtener una representación grafica a partir de la representación numérica de una función, utilizando estos datos. En algunos casos, la grafica podría sugerir incluso una fórmula algebraica adecuada.

La segunda etapa es aplicar las matemáticas conocidas al modelo matemático que se formulo para llegar a conclusiones matemáticas. En la tercera etapa se tomaron esas conclusiones matemáticas y se interpretaron como información acerca del fenómeno original del mundo real, de manera que se ofrezcan explicaciones o se hagan

predicciones. El paso final es probar las predicciones comparándolas con nuevos datos reales. Si las predicciones no se ajustan bien con la realidad se redefine el modelo o formula uno nuevo y se reinicia el ciclo.

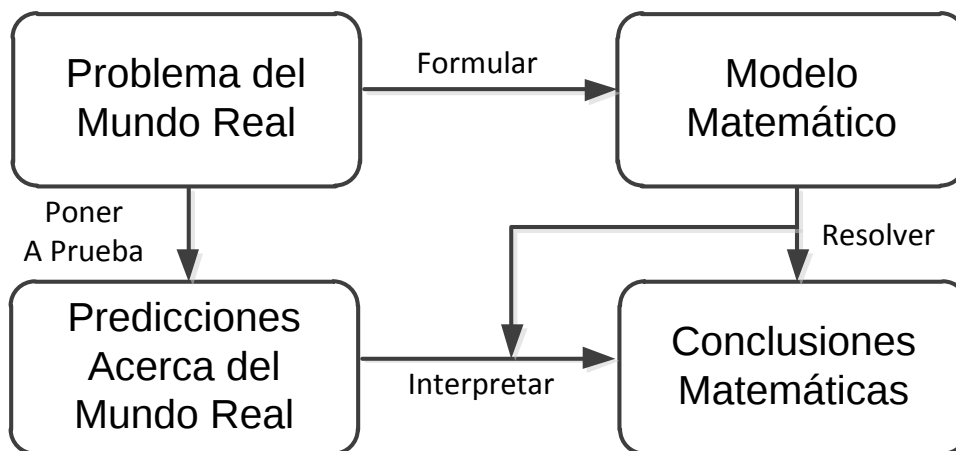


Figura 2.5 Proceso de Modelado

Un modelo matemático nunca es una representación completamente exacta de una situación física; es una aproximación. En un buen modelo la realidad se simplifica lo suficiente para permitir los cálculos matemáticos, pero incluso así es bastante exacto para permitir conclusiones valiosas. Es importante darse cuenta de las limitaciones del modelo [10].

2.4 Modelo matemático de un cristalizador

Para la modelación de un cristalizador, el modelo matemático a resolver constara de los siguientes, balances y ecuaciones adicionales:

1. Balance de masa.
2. Balance de energía:
 - En el cristalizador.
 - En la chaqueta de enfriamiento.
3. Balance de población.
4. Relaciones constitutivas.

Así como varias ecuaciones para la solución de las propiedades físicas del solvente y del soluto.

2.5 Modelo matemático en una dimensión (actual)

Las ecuaciones que modelan un cristalizador tipo batch por enfriamiento, sin reacción química, sin sembrado o disolución de finos son [3]:

BALANCE DE POBLACIÓN

De la ecuación obtenida por Randolph y Larson en 1971:

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = V\alpha(L) \quad (2.1)$$

Dónde el término $\frac{\partial n}{\partial t}$ da el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo en un cristalizador batch, $\frac{\partial(Gn)}{\partial L}$ describe la diferencia entre cristales creciendo dentro y fuera de un intervalo de tamaño de cristal dL debido a la velocidad de crecimiento del cristal $G = \frac{dL}{dt}$, V es el volumen constante del cristalizador y $\alpha(L)$ es definida como una función de producción- reducción de cristales de tamaño L , excepto los tamaños L_0 por sobresaturación.

Condición frontera:

$$L = L_0 \quad n(L_0, t) = \frac{B^0}{G|_{L_0}} \quad (2.2)$$

Donde n es la densidad de población en (número) por unidad de volumen, t es el tiempo, L_0 es la longitud inicial al tiempo cero, B^0 es la velocidad de nacimiento de los cristales de tamaño cero por unidad de volumen, G es la velocidad de crecimiento,

Condición inicial:

$$t = 0 \quad n_0(L) = n(L, t) = n(L, 0) = 0 \quad (2.3)$$

Donde n_0 es la velocidad e nucleación al tiempo cero.

La Ec. 2.1 válida para cuando L es mayor que L_0 . Para cuando L es igual a L_0 se usa la condición frontera.

BALANCE DE MASA

$$\frac{d(\hat{C})}{dt} = -\rho_c K_v h \left[3 \int_0^\infty G n L^2 dL + B^0 L_0^3 \right] \quad (2.4)$$

Donde $\frac{d(\hat{C})}{dt}$ es la velocidad de cambio en la concentración del soluto con respecto al tiempo, ρ_c es la densidad del cristal, K_v factor de forma del cristal, h es un factor de conversión (volumen de licor/masa de solvente), G es la velocidad de crecimiento y $3 \int_0^\infty n L^2 dL$ corresponde al segundo momento de distribución de cristales, el cual representa el área total de cristales por volumen de licor.

Condición inicial:

$$t = 0 \quad \hat{C}(0) = \hat{C}_0 \quad (2.5)$$

Donde $\hat{C}$ concentración de soluto y $\hat{C}_0$ es la concentración inicial al tiempo cero.

BALANCE DE ENERGÍA

o Para el interior del cristalizador

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H_c}{Mp} \rho_c K_v V \left(3 \int_0^\infty G n L^2 dL + B^0 L_0^3 \right) - \frac{U_0 A_0}{Mp} (T - T_r) \quad (2.6)$$

Con la condición inicial:

$$t = 0 \quad T(0) = T_0 \quad (2.7)$$

Donde $\frac{dT}{dt}$ es la velocidad de cambio de temperatura con respecto al tiempo, ΔH_c es el calor de cristalización del licor, M_p es la masa por capacidad calorífica de la suspensión, U_0 es el coeficiente global de transferencia de calor con referencia externa del sistema al medio de enfriamiento, A_0 es el área de transferencia para el interior del cristizador, T es la temperatura de la suspensión y Tr es la temperatura del agua de enfriamiento en el interior de la chaqueta.

o **Para la chaqueta de enfriamiento**

$$\rho_a V_a C_{p_a} \frac{dT_r}{dt} = F_a \rho_a C_{p_a} (Tr_0 - Tr) + U_0 A_0 (T - Tr) \quad (2.8)$$

Donde ρ_a es la densidad del agua, V_a es el volumen del agua en la chaqueta de enfriamiento, C_{p_a} es la capacidad calorífica del agua, $\frac{dT_r}{dt}$ es el cambio de la temperatura del agua de enfriamiento con respecto al tiempo, F_a es el flujo volumétrico de agua en la entrada de la chaqueta y Tr_0 temperatura del agua a la entrada de la chaqueta.

Con la condición inicial:

$$Tr(0) = Tr_0 \quad (2.9)$$

RELACIONES CONSTITUTIVAS

o **Velocidad de nucleación**

$$B^0 = k_b S_r^b M_T^o N_r^p \quad (2.10)$$

Donde B^0 es la velocidad de nucleación, S_r es la sobresaturación relativa, M_T es la masa total de cristales por volumen total, N_r es la velocidad de revoluciones por minuto del agitador y k_b , b o, p son las constantes cinéticas para la velocidad de nucleación.

o **Velocidad de crecimiento (independiente de L)**

$$G = k_g S_r^g N_r^h \quad (2.11)$$

Donde G es la velocidad de crecimiento y k_g , g y h son las constantes cinéticas para la velocidad de crecimiento del cristal.

o **Velocidad de producción-reducción**

$$\alpha(L) = k_a S_r^c M_T^k N_r^d * FTM \quad (2.12)$$

Donde $\alpha(L)$ es la velocidad de producción-reducción, k_a , c, k, d son las constantes cinéticas para la velocidad de producción-reducción y FTM es el factor de transferencia de malla.

Dónde:

$$M_T = \rho_c K_v m_3(t) \quad (2.13)$$

Donde M_T ($M_T = M_c/V$) es la masa total de cristales por volumen total, y $m_3(t)$ es el tercer momento de la distribución de cristales.

$$m_3(t) = \int_0^\infty L^3 n(t, L) dL \quad (2.14)$$

$$FTM = \Delta L \left(\frac{n_i}{n_T} \right) * 1000 \quad (2.15)$$

Donde ΔL es la diferencia de longitudes, n_i es la densidad de cristal de tamaño $i=1,2,...,98$ y n_T número total de partículas.

De esta forma, los términos del balance de población están relacionados a las velocidades de cristalización (nucleación, crecimiento y producción reducción), las

cuales representan las cinéticas del sistema, en donde están incluidos factores como tamaño del recipiente, concentración, temperatura, velocidad de agitación, saturación, etc.

CAPITULO 3. METODOLOGÍA

Apartir del estudio en la literatura sobre los modelos existentes de balances de población se seleccionaron los mejores modelos para obtener uno que pueda ser utilizado en el proceso de cristalización por lotes y se cree que mejorará el modelo matemático para cristalización por lotes actual.

3.1 Desarrollo del balance de población (dos direcciones)

Sabemos que es de suma importancia dentro del proceso de cristalización la velocidad de crecimiento de los cristales, pero también sabemos que existen otros factores que repercuten en el crecimiento del mismo, es de primordial importancia que exista una sobresaturación dentro de la solución para que exista la nucleación, pero también hay un factor llamado producción-reducción que viene a darse ya cuando el cristal esta creciendo y se produce por el golpeteo entre los cristales con el cristizador, con el agitador o por el rompimiento entre ellos mismos, con lo cual se crean nuevos cristales de tamaños mas pequeños que a su vez pasan a ser parte de la población de cristales.

A continuación se muestra la ecuación de balance de población propuesta por Heiko Briesen para dos dimensiones:

$$\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t} + G_{L_1} \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1} + G_{L_2} \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2} = 0 \quad (3.1)$$

Donde $\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t}$ da el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo del proceso en un cristizador batch, $\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1}$ y $\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2}$ da el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo en un cristizador batch en función de la longitud L_1 y L_2 .

Observamos que la Ec. 3.1 no toma en cuenta el término de producción-reducción, que es de importante debido a que es uno de las propiedades constitutivas importantes dentro del balance en una dirección:

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = V\alpha(L) \quad (3.2)$$

Debido a lo anterior es importante considerar el factor de producción-reducción dentro del balance de población, utilizando dicho termino dentro de la Ec. 3.1, se obtiene:

$$\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t} + G_{L_1} \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1} + G_{L_2} \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2} - \alpha(L) = 0 \quad (3.3)$$

Desarrollando el balance de población tomando en cuenta la velocidad de producción-reducción y volumen constante, el balance de población de la Ec. 3.3, se obtiene:

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + VG_{L_1} \frac{\partial n}{\partial L_1} + VG_{L_2} \frac{\partial n}{\partial L_2} - V(\alpha(L)) = 0 \quad (3.4)$$

Donde:

$$\alpha(L) = k_a S_R^c M_T^k N_r^d \quad (3.5)$$

3.2 Discretización del balance de población

Resolviendo la ecuación de balance de población mediante el método de diferencias finitas.

$$V \frac{\partial n}{\partial t} + VG_{L_1} \frac{\partial n}{\partial L_1} + VG_{L_2} \frac{\partial n}{\partial L_2} - V(\alpha(L)) = 0 \quad (3.6)$$

Se discretiza la ecuación por diferencias finitas centrales:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1,j}) - f(x_{i-1,j})}{2h} + O(h^2) \quad (3.7)$$

Donde:

i = tamaño de cristal

j = coordenada de cristal

Desarrollando:

$$i \rightarrow L_1$$

$$j \rightarrow L_2$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{n_{i+1,j} - n_{i-1,j}}{2\Delta L_1} + O(h^2) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_2} = \frac{n_{i,j+1} - n_{i,j-1}}{2\Delta L_2} + O(h^2) \quad (3.9)$$

Si:

$$\Delta L_1 = \Delta L_2$$

Entonces:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{G_{L_1}}{2\Delta L_1}(n_{i+1,j} - n_{i-1,j}) - \frac{G_{L_2}}{2\Delta L_2}(n_{i,j+1} - n_{i,j-1}) \quad (3.10)$$

Se realiza una malla y se desarrolla un conjunto de ecuaciones para cada punto.

Para el punto $n_{1,1}$

$$\frac{dn}{dt} = -G_{L_1}(n_{2,1} - n_{0,1}) - G_{L_2}(n_{1,2} - n_{1,0}) \quad (3.11)$$

Para el punto $n_{1,98}$

$$\frac{dn}{dt} = -G_{L_1}(n_{2,98} - n_{0,98}) - G_{L_2}(n_{1,99} - n_{1,97}) \quad (3.12)$$

Para el punto $n_{98,1}$

$$\frac{dn}{dt} = -G_{L_1}(n_{99,1} - n_{97,1}) - G_{L_2}(n_{98,2} - n_{98,0}) \quad (3.13)$$

Para una discretización por diferencias finitas centrales de 4º orden:

$$f'(x_i) = \frac{-f(x_{i+2,j}) + 8f(x_{i+1,j}) - 8f(x_{i-1,j}) + f(x_{i-2,j})}{12h} \quad (3.14)$$

Para L_1 :

$$\frac{\partial n(i, j, k)}{\partial L_1} = \frac{n_{i-2, j, k} + 8n_{i+1, j, k} - 8n_{i-1, j, k} - n_{i+2, j, k}}{12\Delta L_1} \quad (3.15)$$

Para L_2 :

$$\frac{\partial n(i, j, k)}{\partial L_2} = \frac{n_{i, j-2, k} + 8n_{i, j+1, k} - 8n_{i, j-1, k} - n_{i, j+2, k}}{12\Delta L_2} \quad (3.16)$$

Si:

$$\Delta L_1 = \Delta L_2$$

Sustituyendo en el balance de población:

$$V \frac{dn}{dt} = -VG_{L_1} \left(\frac{n_{i-2, j} + 8n_{i+1, j} - n_{i+2, j}}{12\Delta L_1} \right) - VG_{L_2} \left(\frac{n_{i, j-2} + 8n_{i, j+1} - n_{i, j+2}}{12\Delta L_2} \right) + V(\alpha(L)) \quad (3.17)$$

Esta ecuación es aplicable a todos los puntos de la red excepto aquellos que están a una malla de la frontera y los que están sobre las fronteras. Este problema es rectificado por medio de dos puntos ficticios fuera de cada frontera de la red en la dirección L y usando la formula de extrapolación cúbica. Considerando que n_0 y n_L son las fronteras para el mínimo y el máximo valor de L respectivamente los puntos ficticios quedan definidos de la siguiente forma:

$$n_{0-2} = 4n_{0-1} - 6n_0 + 4n_1 - n_2 \quad (3.18)$$

$$n_{0-1} = 4n_0 - 6n_1 + 4n_2 - n_3 \quad (3.19)$$

$$n_{L+1} = 4n_L - 6n_{L-1} + 4n_{L-2} - n_{L-3} \quad (3.20)$$

$$n_{L+2} = 4n_{L+1} - 6n_L + 4n_{L-1} - n_{L-2} \quad (3.21)$$

Sustituyendo la Ecs. 3.18 y 3.19 en la Ec. 3.14 para el punto $n_{0,j,k}$ se obtiene:

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{4n_{0-1} - 6n_0 + 4n_1 - n_2 + 8n_1 - 8n_{0-1} - n_2}{12\Delta L_1} \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{4n_{0-1} - 6n_0 + 12n_1 - 2n_2 - 8(4n_0 - 6n_1 + 4n_2 - n_3)}{12\Delta L_1} \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{4n_{0-1} - 6n_0 + 12n_1 - 2n_2 - 32n_0 + 48n_1 - 32n_2 - 8n_3}{12\Delta L_1} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{4n_{0-1} - 38n_0 + 60n_1 - 34n_2 - 8n_3}{12\Delta L_1} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{4(4n_0 - 6n_1 + 4n_2 - n_3) - 38n_0 + 60n_1 - 34n_2 - 8n_3}{12\Delta L_1} \quad (3.26)$$

$$\frac{\partial n}{\partial L_1} = \frac{16n_0 - 24n_1 + 16n_2 - 4n_3 - 38n_0 + 60n_1 - 34n_2 - 8n_3}{12\Delta L_1} \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial n_{0,j,k}}{\partial L_1} = \frac{-22n_{0,0,k} + 36n_{1,1,k} - 18n_{2,2,k} + 4n_{3,3,k}}{12\Delta L_1} \quad (3.28)$$

Dado que para ΔL_2 se realiza un proceso similar, se obtiene la Ec. 3.29:

$$\frac{\partial n_{0,j,k}}{\partial L_2} = \frac{-22n_{0,0,k} + 36n_{1,1,k} - 18n_{2,2,k} + 4n_{3,3,k}}{12\Delta L_2} \quad (3.29)$$

Sustituyendo $\frac{\partial n}{\partial L_1}$ y $\frac{\partial n}{\partial L_2}$ en la Ec. 3.17, se obtiene la Ec. 3.30:

$$\frac{dn}{dt} = -G_{L_1} \frac{-22n_0 + 36n_1 - 18n_2 + 4n_3}{12\Delta L_1} - G_{L_2} \frac{-22n_0 + 36n_1 - 18n_2 + 4n_3}{12\Delta L_2} + \alpha(L) \quad (3.30)$$

Para n_1 :

$$\frac{\partial n_1}{\partial L_1} = \frac{4n_0 - 6n_1 + 4n_2 - n_3 + 8n_2 - 8n_0 - n_3}{12\Delta L_1} \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial n_{1,j,k}}{\partial L_1} = \frac{-4n_0 - 6n_1 + 12n_2 - 2n_3}{12\Delta L_1} \quad (3.32)$$

Debido a su similaridad con $\frac{\partial n}{\partial L_2}$, se obtiene la Ec. 3.33:

$$\frac{\partial n_{1,j,k}}{\partial L_2} = \frac{-4n_0 - 6n_1 + 12n_2 - 2n_3}{12\Delta L_2} \quad (3.33)$$

Sustituyendo $\frac{\partial n}{\partial L_1}$ y $\frac{\partial n}{\partial L_2}$ en la Ec. 3.17, se obtiene la Ec. 3.34:

$$\frac{dn}{dt} = -G_{L_1} \frac{-4n_0 - 6n_1 + 12n_2 - 2n_3}{12\Delta L_1} - G_{L_2} \frac{-4n_0 - 6n_1 + 12n_2 - 2n_3}{12\Delta L_2} + \alpha(L) \quad (3.34)$$

Sustituyendo Ec. 3.20 en Ec. 3.14 para el punto $n_{L\max-1}$, se obtiene la Ec. 3.35:

$$\frac{\partial n_{L\max-1}}{\partial t} = \frac{n_{L-3} + 8n_L - 8n_{L-2} - n_{L+1}}{12\Delta L_1} \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial n_{L\max-1}}{\partial t} = \frac{n_{L-3} + 8n_L - 8n_{L-2} - (4n_L - 6n_{L-1} + 4n_{L-2} - n_{L-3})}{12\Delta L_1} \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial n_{L\max-1}}{\partial t} = \frac{n_{L-3} + 8n_L - 8n_{L-2} - 4n_L + 6n_{L-1} - 4n_{L-2} + n_{L-3}}{12\Delta L_1} \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial n_{L\max-1,j,k}}{\partial t} = \frac{4n_L + 6n_{L-1} - 12n_{L-2} + 2n_{L-3}}{12\Delta L_1} \quad (3.38)$$

Por semejanza con la Ec. 3.38, se obtiene la Ec. 3.39:

$$\frac{\partial n_{L\max-1,j,k}}{\partial t} = \frac{4n_L + 6n_{L-1} - 12n_{L-2} + 2n_{L-3}}{12\Delta L_2} \quad (3.39)$$

Sustituyendo la Ec. 3.38 y Ec. 3.39 en la Ec. 3.17, se obtiene la Ec. 3.40:

$$\frac{dn}{dt} = -G_{L_1} \frac{4n_L + 6n_{L-1} - 12n_{L-2} + 2n_{L-3}}{12\Delta L_1} - G_{L_2} \frac{4n_L + 6n_{L-1} - 12n_{L-2} + 2n_{L-3}}{12\Delta L_2} + \alpha(L) \quad (3.40)$$

Sustituyendo Ecs. 3.20 y 3.21 en la Ec. 3.14 para el punto $n_{L\max}$, se obtiene la Ec. 3.41:

$$\frac{\partial n_{L\max}}{\partial L_1} = \frac{n_{L-2} + 8(4n_L - 6n_{L-1} + 4n_{L-2} - n_{L-3}) - 8n_{L-1} - n_{L+2}}{12\Delta L_1} \quad (3.41)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max}}}{\partial L_1} = \frac{n_{L-2} + 32n_L - 48n_{L-1} + 32n_{L-2} - 8n_{L-3} - 8n_{L-1} - n_{L+2}}{12\Delta L_1} \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max}}}{\partial L_1} = \frac{33n_{L-2} + 32n_L - 56n_{L-1} - 8n_{L-3} - n_{L+2}}{12\Delta L_1} \quad (3.43)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max}}}{\partial L_1} = \frac{33n_{L-2} + 32n_L - 56n_{L-1} - 8n_{L-3} - 4n_{L+1} + 6n_L - 4n_{L-1} + n_{L-2}}{12\Delta L_1} \quad (3.44)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max}}}{\partial L_1} = \frac{34n_{L-2} + 38n_L - 60n_{L-1} - 8n_{L-3} - 4n_{L+1}}{12\Delta L_1} \quad (3.45)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max}}}{\partial L_1} = \frac{34n_{L-2} + 38n_L - 60n_{L-1} - 8n_{L-3} - 4(4n_L - 6n_{L-1} + 4n_{L-2} - n_{L-3})}{12\Delta L_1} \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max}}}{\partial L_1} = \frac{34n_{L-2} + 38n_L - 60n_{L-1} - 8n_{L-3} - 16n_L + 24n_{L-1} - 16n_{L-2} + 4n_{L-3}}{12\Delta L_1} \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial n_{L_{\max,j,k}}}{\partial L_1} = -G_{L1} \frac{18n_{L-2} + 22n_L - 36n_{L-1} - 4n_{L-3}}{12\Delta L_1} \quad (3.48)$$

Por semejanza con la Ec. 3.48, se obtiene la Ec. 3.49:

$$\frac{\partial n_{L_{\max,j,k}}}{\partial L_2} = -G_{L2} \frac{18n_{L-2} + 22n_L - 36n_{L-1} - 4n_{L-3}}{12\Delta L_2} \quad (3.49)$$

Sustituyendo Ec. 3.48 y Ec. 3.49 en ecuación original se obtuvo la Ec. 3.50:

$$\frac{dn_{L_{\max,j,k}}}{dt} = -G_{L1} \frac{18n_{L-2} + 22n_L - 36n_{L-1} - 4n_{L-3}}{12\Delta L_1} - G_{L2} \frac{18n_{L-2} + 22n_L - 36n_{L-1} - 4n_{L-3}}{12\Delta L_2} + \alpha(L) \quad (3.50)$$

Formación de la matriz:

$$\frac{dn_{i,j,k}}{dt} = -G_{L1} \left[\frac{n_{i-2,j,k} + 8n_{i+1,j,k} - 8n_{i-1,j,k} - n_{i+2,j,k}}{12\Delta L_1} \right] - G_{L2} \left[\frac{n_{i,j-2,k} + 8n_{i,j+1,k} - 8n_{i,j-1,k} - n_{i,j+2,k}}{12\Delta L_2} \right] + \alpha(L) \quad (3.51)$$

El balance de población discretizado también es expresado en la forma matriz-vector como a continuación se presenta:

Para una sola dimensión:

$$\dot{n}(t) = n(t)A(t) + \alpha(t) \quad (3.52)$$

Donde para dos dimensiones:

$$A(t) = A_1(t) + A_2(t) \quad (3.53)$$

Por lo tanto:

$$\dot{n}(t) = A_1(t) \cdot n(t) + A_2(t) \cdot n(t) + \alpha(t) \quad (3.54)$$

Donde el Vector $n(t)$ y $\alpha(t)$ están dados por la ecuación 3.55 y 3.56, respectivamente:

$$n(t)^T = [n_1 \ n_2 \ n_3 \ n_4 \ \dots \ n_{L_{\max}}] \quad (3.55)$$

$$\alpha(t)^T = [\alpha_1 \ \alpha_2 \ \alpha_3 \ \alpha_4 \ \dots \ \alpha_{L_{\max}}] \quad (3.56)$$

La matriz A esta dada por la Ec. 3.57, la cual no incluye el punto n_0 debido a que este punto está limitado por la condición frontera del balance de población.

Así, a partir de la solución simultánea del balance de población discretizado, las relaciones constitutivas, el balance de masa y el balance de energía, se obtiene la distribución de cristales a través del tiempo del proceso.

$$A(t) = -\frac{G_{L_1}}{12\Delta L_1} \begin{bmatrix} -4 & -6 & 12 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -12 & 6 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 18 & -36 & 22 \end{bmatrix} - \frac{G_{L_2}}{12\Delta L_2} \begin{bmatrix} -4 & -6 & 12 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -8 & 0 & 8 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -12 & 6 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4 & 18 & -36 & 22 \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

3.3 Modelo matemático de un cristalizador

El modelo matemático para la solución de un cristalizador consta de los siguientes balances y ecuaciones adicionales:

1. Balance de masa
2. Balance de energía
 - 2.1 En el cristalizador
 - 2.2 En la chaqueta de enfriamiento
3. Balance de población
4. Relaciones constitutivas

3.4 Modelo matemático

A continuación se muestra las ecuaciones obtenidas para la solución del modelo matemático para el proceso de cristalización en dos dimensiones (para mayor detalle consultar Apéndices A, B y C).

Balance de masa

$$\frac{d(\hat{C})}{dt} = -\rho_c K_v h \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (3.58)$$

Condición Inicial

$$t = 0 \quad C(t) = C_0 \quad (3.59)$$

Donde $\frac{d(\hat{C})}{dt}$ es la velocidad de cambio de concentración con respecto al tiempo, ρ_c densidad del cristal, K_v factor de forma del cristal, h factor de conversión (volumen del licor/masa del solvente), G_{L_1} y G_{L_2} son las velocidades de crecimiento en L_1 y L_2 (debido a que consideramos que el cristal esta creciendo en dos dimensiones), $\int_0^\infty \int_0^\infty n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2$ representa el momento de distribución anidado μ_{02} , $\int_0^\infty \int_0^\infty n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2$ representa el momento de distribución anidado μ_{11} , B^0 es la velocidad de nucleación, L_{10} y L_{20} son las longitudes iniciales.

Balance de energía en el cristalizador:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c \rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] - U_{G1} A_{T1} (T - T_{ag}) \quad (3.60)$$

Condición Inicial:

$$t = 0 \quad T(t) = T_0 \quad (3.61)$$

Donde ρ , V y C_p , representan la densidad, volumen y capacidad calorífica del licor, ΔH_c es el calor de cristalización del licor, U_{G1} es el coeficiente de transferencia de calor para la etapa 1 (licor-vidrio-agua), A_{T1} es el área de transferencia para el interior del cristalizador, T es la temperatura del licor, T_{ag} es la temperatura del agua de enfriamiento en el interior de la chaqueta.

Balance de energía en la chaqueta de enfriamiento

$$\rho_a C_{p_a} V_a \frac{d(T_a)}{dt} = \rho_a F_a C_{p_a} (T_{a0} - T_a) + U_{G1} A_{T1} (T - T_a) + U_{G2} A_{T2} (T_{amb} - T_a) \quad (3.62)$$

Condición Inicial:

$$t = 0 \quad T_{ag}(t) = T_{agi} \quad (3.63)$$

Donde ρ_a es la densidad del agua, V_a es el volumen del agua en la chaqueta de enfriamiento, C_{p_a} es la capacidad calorífica del agua, $\frac{dT_a}{dt}$ es el cambio de la temperatura del agua de enfriamiento con respecto al tiempo, F_a es el flujo volumétrico de agua en la entrada de la chaqueta y T_{a0} temperatura del agua a la entrada de la chaqueta, T_{amb} temperatura ambiente.

Balance de población

$$V \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t} + V \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1} G_{L_1} + V \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2} G_{L_2} + V \alpha(L) = 0 \quad (3.64)$$

Condición Frontera:

$$L = 0 \quad n(L_0, t) = 0 \quad (3.65)$$

Condición Inicial:

$$t = 0 \quad n(L, t) = n_0(L) = n(L_1, 0) = 0 \quad (3.66)$$

Dónde el término $\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t}$ da el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo en un cristalizador batch, con respecto a L_1 y L_2 , $\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1}$ es la diferencia de densidad de cristal con respecto al tiempo en la longitud L_1 , $\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2}$ es la diferencia de densidad de cristal con respecto al tiempo en la longitud L_2 , G_{L1} y G_{L2} son las velocidades de crecimiento en L_1 y L_2 , V es el volumen constante del cristalizador y $\alpha(L)$ es definida como una función de producción- reducción de cristales de tamaño L , excepto los tamaños L_0 por sobresaturación.

Relaciones constitutivas

En las siguientes expresiones se muestran las cinéticas necesarias para el proceso de cristalización.

Velocidad de nucleación

$$B^0 = k_b S_r^b M_T^j N_r^p \quad (3.67)$$

Velocidad de crecimiento

$$G_{L1} = k_{g1} S_r^{g1} N_r^{h1} \quad (3.68)$$

$$G_{L2} = k_{g2} S_r^{g2} N_r^{h2} \quad (3.69)$$

Velocidad de producción-reducción

$$\alpha = k_{a1} S_r^{a1} M_T^{k1} N_r^{r1} \quad (3.70)$$

Donde:

$$M_T = \rho_c K_v \mu_{12}(t, L_1, L_2) \quad (3.71)$$

$$\mu_{ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty n L_{1,n}^i L_{2,m}^j dL_1 dL_2 \quad (3.72)$$

Donde B^0 es la velocidad de nucleación, G_{L1} y G_{L2} representan la velocidad de crecimiento en L_1 y L_2 , α velocidad de producción-reducción del cristal, S_r es la sobresaturación relativa, M_T es la masa total de cristales por volumen total, N_r es la velocidad de revoluciones por minuto del agitador, K_v el factor de forma del cristal, μ_{12} momento de distribución anidado uno-dos. L longitud característica del cristal. Los 14 parámetros (k_b , b , α , p , k_{g1} , g_1 , h_1 , k_{g2} , g_2 , h_2 , k_{a1} , a_1 , k_1 , r_1) son ajustados mediante optimización por un método de prueba y error.

3.5 Cálculo de la longitud L_2 para el cristal

Ya que se consideraron dos dimensiones para la solución del modelo matemático, se calculo el ancho del cristal mediante una relación que se obtuvo mediante la medición de las longitudes de varios cristales de sulfato de amonio para tener la relación entre longitudes [11]. Se tomaron fotografías de los cristales mediante el microscopio electrónico de barrido JEOL 5800 LV.

En la Figura 3.1 se muestra la relación de longitudes del cristal.

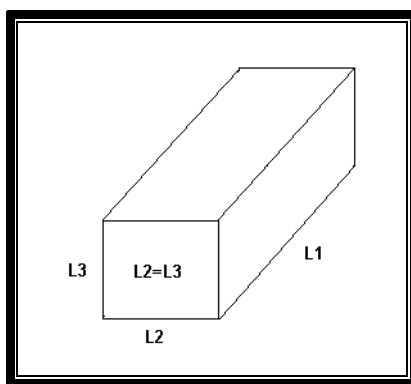


Figura 3.1 Paralelepípedo

A continuación con las fotografías de los cristales de sulfato de amonio (ver Apéndice F), se realizaron mediciones de las longitudes tomando distintos cristales de

las fotografías, para obtener una relación entre las distintas caras del cristal, considerando la L_1 como la longitud más grande y L_2 como la más pequeña e igualando L_2 con L_3 (ver Tablas 3.1-3.6).

Tabla 3.1 Longitudes de la Fotografía 1

CRISTAL	$L_1(\text{cm})$	$L_2(\text{cm})$	L_1/L_2
1	5.2	2.5	2.0800
2	4.6	2.1	2.1905
3	2.9	1.9	1.5263
4	3.7	2.4	1.5417
5	3.3	2.3	1.4348
PROMEDIO			1.7546

Tabla 3.2 Longitudes de la Fotografía 2

CRISTAL	$L_1(\text{cm})$	$L_2(\text{cm})$	L_1/L_2
1	6.6	3.8	1.7368
2	4.2	1.9	2.2105
3	4.2	1.8	2.3333
4	4.5	2.1	2.1429
PROMEDIO			2.1059

Tabla 3.3 Longitudes de la Fotografía 3

CRISTAL	$L_1(\text{cm})$	$L_2(\text{cm})$	L_1/L_2
1	3.7	2	1.85
2	4.1	2.1	1.9524
3	4.9	2.8	1.75
4	3.2	1.4	2.2857
5	3.2	1.2	2.6667
6	2.4	1.1	2.1818
PROM			2.1144

Tabla 3.4 Longitudes de la Fotografía 4

CRISTAL	$L_1(\text{cm})$	$L_2(\text{cm})$	L_1/L_2
1	4	2.6	1.5385
2	4	2.5	1.6000
3	2.9	2	1.4500
4	3.3	2.2	1.5000
PROM			1.5221

Tabla 3.5 Longitudes de la Fotografía 5

CRISTAL	L ₁ (cm)	L ₂ (cm)	L ₁ /L ₂
1	6.5	3.8	1.7105
2	5.7	2.9	1.9655
3	3.3	1.5	2.2000
4	4.2	2	2.1000
PROM			1.9940

En la Tabla 3.6 se saca el promedio de las relación L₁/L₂ de los cristales medidos anteriormente.

Tabla 3.6 Promedio de las relación L₁/L₂ de los cristales

L ₁ /L ₂	
1.7546	
2.1059	
2.1144	
1.5221	
1.9940	
(L ₁ /L ₂) _{promedio}	1.8982

Por lo que finalmente la relación entre la L₁ y la L₂, es:

$$\frac{L_1}{L_2} = 1.8982 \Rightarrow L_2 = \frac{L_1}{1.8982} \quad (3.73)$$

3.6 Cálculo del factor de forma del cristal

Se calculara el factor de forma real del cristal de sulfato de amonio, debido a que el modelo en una dimensión tomaba el factora de forma de una esfera, así se tendrá un valor mas preciso del factor de forma del cristal para usarse en el modelo matemático de dos dimensiones, esto se realizará mediante el método que utilizo Quintana (2005), y se mostrará a continuación [12]:

1. Calcula área superficial total del cristal.
2. Volumen del cristal.
3. Diámetro equivalente del cristal real.
4. Área de la esfera de volumen equivalente.
5. Factor de forma.

En los procesos de cristalización generalmente se requiere que el sistema de producción permita controlar y obtener características específicas del producto cristalino tales como: diámetro promedio, desviación estándar, pureza y morfología. Con respecto a esta última, es difícil predecir la forma que un cristal asumirá, pues ésta es determinada por las condiciones del entorno de los cristales y condicionada por factores físicos y químicos. La única característica invariante es el ángulo formado entre dos caras contiguas. Las caras individuales pueden alcanzar velocidades de crecimiento que las diferencia unas de otras, pero la velocidad de crecimiento total representa el índice de crecimiento neto de la suma de todas las caras [13].

En la Figura 3.2 se muestra una de las fotografías tomadas por el microscopio, del sulfato de amonio grado reactivo y en donde se puede observar físicamente su geometría.

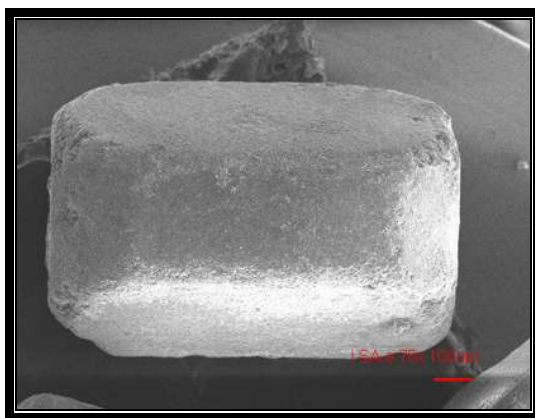


Figura 3.2 Cristal de sulfato de amonio sólido iSA 75x100um

En base a la Figura 3.2 se obtuvo la Figura 3.3 que muestra el cristal de sulfato de amonio y en se puede observar la semejanza entre las caras contiguas del cristal, así como la nomenclatura para las cinco pares de caras que lo forman. Así, se tienen dos caras de cada tipo: Aa , Ab , Ac , Ad y Ae . Para el cálculo del factor de forma de superficie se consideraron por separado las 10 caras del cristal, que están representadas por 5 pares formados por caras equivalentes. En la Figura 3.3 se observa como las caras opuestas de un cristal de sulfato de amonio son iguales.

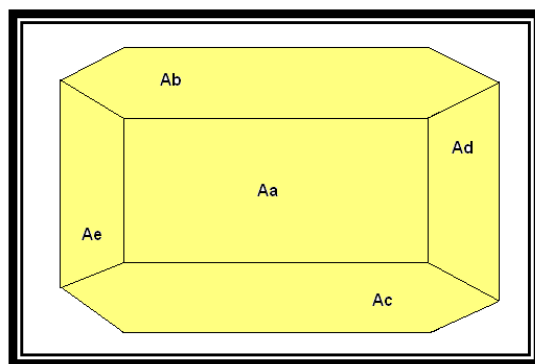


Figura 3.3 Imagen sólida del sulfato de amonio

El área superficial total del cristal (A_c) está dada por la siguiente ecuación:

$$A_c = 2 * (A_{Aa} + A_{Ae} + A_{Ad} + A_{Ac} + A_{Ab}) \quad (3.74)$$

Se fragmentará la Figura 3.3 en partes para con ello calcular las áreas y volúmenes del cristal con relaciones matemáticas conocidas. En la Figura 3.4 se muestra como se fragmenta el cristal del sulfato de amonio para con ello obtener el volumen del cristal. Los valores de longitudes que se muestran fueron obtenidos de la Figura 3.2.

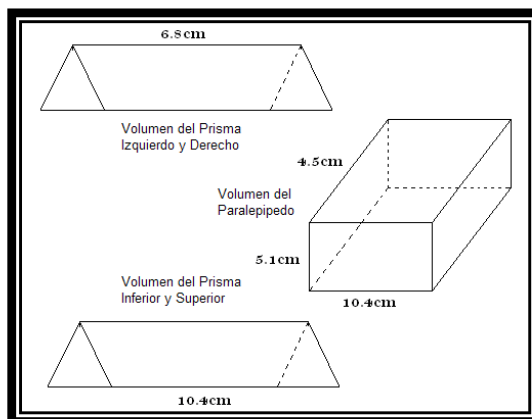


Figura 3.4 Cristal fragmentado

Cálculando el área del cristal por medio de la Ec. 3.74, obtenemos:

$$A_c = 304.32 \text{ cm}^2 \quad (3.75)$$

Cálculando el volumen del cristal:

$$V_C = 593.48 \text{ cm}^3 \quad (3.76)$$

Cálculando el diámetro equivalente del cristal:

$$D_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6V_C}{\pi}} \quad (3.77)$$

$$D_{eq} = 10.43 \text{ cm} \quad (3.78)$$

Cálculando área de la esfera de volumen equivalente:

$$A_{eq} = \pi D_{eq}^2 \quad (3.79)$$

$$A_{eq} = 341.53 \text{ cm}^2 \quad (3.80)$$

Cálculando el factor de forma del cristal:

$$K_A = \frac{A_c}{A_{eq}} \quad (3.81)$$

$$K_A = 0.89 \quad (3.82)$$

Para mayor detalle del cálculo del nuevo factor de forma del cristal, consultar el Apéndice F.

3.7 Método de Simpson multivariable

Los métodos conocidos de integración numérica pueden ser extendidos para la aproximación de integrales múltiples. El desarrollo propuesto se muestra a continuación [14].

Para una integral en dos dimensiones es:

$$I_2 = \int_c^d \int_b^a f(x,y) dx dy = \int_c^d \left(\int_b^a f(x,y) dx \right) dy \quad (3.83)$$

Aplicando el método de Simpson a la variable “x”, dejando constante a y:

$$I_2 = \int_c^d \left\{ \frac{hx}{3} \left(f(x_0, y) + 4 \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}} f(x_{2j-1}, y) + 2 \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}-1} f(x_{2j}, y) + f(x_n, y) \right) \right\} dy \quad (3.84)$$

Desarrollando la Ec. 3.84, obtenemos la siguiente expresión:

$$I_2 = \frac{hx \, hy}{9} \left\{ \begin{aligned} & \left[f(x_0, y_0) + f(x_0, y_m) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{m}{2}-1} f(x_0, y_{2i}) + 4 \sum_{i=1}^{\frac{m}{2}} f(x_0, y_{2i-1}) \right] + \\ & + \left[f(x_n, y_0) + f(x_n, y_m) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{m}{2}-1} f(x_n, y_{2i}) + 4 \sum_{i=1}^{\frac{m}{2}} f(x_n, y_{2i-1}) \right] + \\ & + 2 \left[\sum_{j=1}^{\frac{n}{2}-1} f(x_{2j}, y_0) + \sum_{j=1}^{\frac{n}{2}-1} f(x_{2j}, y_m) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} \sum_{j=1}^{\frac{m}{2}-1} f(x_{2j}, y_{2i}) + 4 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}-1} \sum_{j=1}^{\frac{m}{2}} f(x_{2j}, y_{2i-1}) \right] + \\ & + 4 \left[\sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} f(x_{2i-1}, y_0) + \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} f(x_{2i-1}, y_m) + 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{m}{2}-1} f(x_{2i-1}, y_{2j}) + 4 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{m}{2}} f(x_{2i-1}, y_{2j-1}) \right] \end{aligned} \right\} \quad (3.85)$$

Tamaño de paso:

$$hx = \frac{b-a}{n} \quad (3.86)$$

$$hy = \frac{d-c}{m} \quad (3.87)$$

Dónde:

n = número de segmentos con que se resolverá la integral con respecto a x.

m = número de segmentos con que se resolverá la integral con respecto a y.

$$x_i = a + i(hx) \quad \text{para} \quad i = 0, 1, 2, \dots, n \quad (3.88)$$

$$y_j = c + j(hy) \quad \text{para} \quad j = 0, 1, 2, \dots, m \quad (3.89)$$

Aplicando el método de Simpson para este caso, tendremos la siguiente restricción:

$$\text{Si: } L_1 \neq L_2(\text{cte}) \quad n(L_1, L_2, t) = f(x, y) = 0 \quad (3.90)$$

Por lo tanto la ecuación del método de Simpson nos quedara de la siguiente manera:

$$I_2 = \frac{h_x h_y}{9} \left\{ [f(x_0, y_0)] + [f(x_n, y_m)] + 4 \left[\sum_{i=1}^{\frac{n-1}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{m-1}{2}} f(x_{2i}, y_{2j}) \right] + 16 \left[\sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{m}{2}} f(x_{2i-1}, y_{2j-1}) \right] \right\} \quad (3.91)$$

Ya que la función a utilizar en este caso será la de momentos de distribución:

$$\mu_{ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty n L_{1,n}^i L_{2,m}^j dL_1 dL_2 \quad (3.92)$$

Así que la función a integrar se muestra a continuación:

$$FM3 = n L_{1,p}^i L_{2,q}^j \quad (3.93)$$

Dónde:

$i = j = 1, 2, 3, 4, 5.$

Para este caso p y q deben ser iguales para que exista la función y tener un valor de L_1 y L_2 .

3.8 Solución del modelo

El modelo matemático para el cristalizador tipo batch por enfriamiento, consiste en una serie de ecuaciones integro-diferenciales no lineales. El balance de población es una ecuación diferencial parcial hiperbólica. La solución analítica del modelo no lineal de interés no existe y aunque algunas ecuaciones pueden ser tratadas como modelos lineales, la solución del modelo requiere ser obtenida numéricamente.

Para la solución del modelo se han utilizado diferentes esquemas numéricos para resolver la no-linealidad del balance de población. Debido a que es necesario aproximar las ecuaciones integro-diferenciales a ecuaciones diferenciales ordinarias. Los métodos más efectivos pueden ser divididos en esquemas de discretización y esquemas basados en la aproximación por polinomios de la función de densidad de

población. Para ello se utilizó el método de diferencias finitas centrales de 4 orden. Que consiste en conservar el término de tiempo continuo y discretizar el término espacial para reducir la ecuación diferencial parcial a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO). En el caso de la cristalización, la coordenada espacial corresponde a la longitud característica del cristal.

También es necesaria la resolución de las EDO, las cuales se resolverán mediante el método de Runge-Kutta de 4° orden. A su vez será necesario resolver numéricamente las integrales dobles de los momentos de distribución del modelo matemático que son utilizadas para la solución del balance de materia y el balance de energía en el cristalizador, que serán resueltas mediante el método de Simpson 1/3 multivariable.

3.9 Optimización de parámetros

La optimización de parámetros se realizó manualmente (por prueba y error) mediante el programa realizado en PGI Visual Fortran 2010, tomando las variables de masa de cristales formados MCF, temperatura (T) y concentración (C) como medio de comparación. Estos parámetros son necesarios para la solución del modelo matemático del cristalizador tipo batch con enfriamiento y utilizados para el sulfato de amonio, para las ecuaciones constitutivas de velocidad de nucleación (B^0), velocidad de crecimiento (G_{L1} , G_{L2}), y la velocidad de producción-reducción del cristal (α).

CAPITULO 4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del modelo matemático en dos dimensiones, así como las graficas de tendencia de la optimización de parámetros y las graficas de las variables medidas.

4.1 Modelo matemático propuesto

A continuación se muestra las ecuaciones obtenidas para la solución del modelo matemático para el proceso de cristalización, multidimensional:

BALANCE DE MASA

$$\frac{dM_c}{dt} = -\rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^1 \right] \quad (4.1)$$

Condición Inicial:

$$t = 0 \quad C(t) = C_0 \quad (4.2)$$

BALANCE DE ENERGÍA

Se tienen dos balances de energía, en el cristalizador y el de la Chaqueta de enfriamiento.

Balance de energía en el cristalizador

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c \rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^1 \right] - U_{G_1} A_{T_1} (T - T_{ag}) \quad (4.3)$$

Condición Inicial:

$$t = 0 \quad T(t) = T_0 \quad (4.4)$$

Balance de energía en la chaqueta de enfriamiento

$$\rho_{ag} C_{p_{ag}} V_{ag} \frac{d(T_{ag})}{dt} = \rho_{ag} F_{agi} C_{p_{ag}} (T_{agi} - T_{ag}) + U_{G_1} A_{T_1} (T - T_{ag}) + U_{G_2} A_{T_2} (T_{amb} - T_{ag}) \quad (4.5)$$

Condición inicial:

$$t = 0 \quad T_{ag}(t) = T_{agi} \quad (4.6)$$

BALANCE DE POBLACIÓN

$$V \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t} + V \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1} G_{L_1} + V \frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2} G_{L_2} + V \alpha(L_1, L_2) = 0 \quad (4.7)$$

Condición frontera:

$$L = 0 \quad n(L_0, t) = \frac{B^0}{G_{L=L_0}} \quad (4.8)$$

Condición inicial:

$$t = 0 \quad n(L_1, L_2, t) = n_0(L_1, L_2) = n(L_1, L_2, 0) = 0 \quad (4.9)$$

Relaciones constitutivas

A continuación se muestran las relaciones constitutivas para el modelo matemático de cristalización en 2 dimensiones.

.

Velocidad de nucleación

$$B^0 = k_b S_r^b M_T^j N_r^p \quad (4.10)$$

Velocidad de crecimiento

$$G_{L1} = k_{g1} S_r^{g1} N_r^{h1} \quad (4.11)$$

$$G_{L2} = k_{g2} S_r^{g2} N_r^{h2} \quad (4.12)$$

Velocidad de producción-reducción

$$\alpha = k_a S_r^a M_T^k N_r^r \quad (4.13)$$

Donde:

$$M_T = \rho_C K_V \mu_{ij}(t) \quad (4.14)$$

$$\mu_{ij}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty n_{n=m} L_{1,n}^i L_{2,m}^j dL_1 dL_2 \quad (4.15)$$

4.2 Optimización de parámetros

La optimización de parámetros se realizó de forma manual mediante el programa de PGI Visual Fortran 2010, (ver Apéndice I).

Los parámetros obtenidos para las tres velocidades de reacción se muestran a continuación en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Parámetros de ajuste para las cinéticas de nucleación, crecimiento y producción-reducción, para un sistema en dos dimensiones.

Cinética	Parámetro	200 rpm	300 rpm	400 rpm
B^0	k_b	180	184.9787	190.0087
B^0	b	0.56	0.389	0.03
B^0	o	0.001	0.001	0.001
B^0	p	0.05	0.05	0.05
G_{L1}	k_{g1}	0.000909	0.0006	0.00005
G_{L1}	g_1	2.5	1.865	1.8
G_{L1}	h_1	1.337293	1.14794	0.7
G_{L2}	k_{g2}	0.000909	0.000791	0.0005
G_{L2}	g_2	1.5	1.1376	1.2
G_{L2}	h_2	1.337293	1.14794	1.199973
α	k_a	1	1	1.2
α	c	0.1	0.01	0.001
α	k	1.09	1.089486	0.9
α	d	0.001	0.009	0.01

A continuación se muestra por medio de graficas la tendencia de los parámetros a las diferentes revoluciones por minuto.

Parámetros para la velocidad de nucleación B^0

En las Figuras 4.1-4.4 se muestran la tendencia de los parámetros, " k_b ", " b ", " o ", y " p ", utilizados en la velocidad de nucleación y se representan los valores de las tres velocidades de agitación que se manejan 200, 300 y 400 rpm.

En la Figura 4.1 se observa que el comportamiento del parámetro k_b incrementa linealmente al aumentar las revoluciones por minuto.

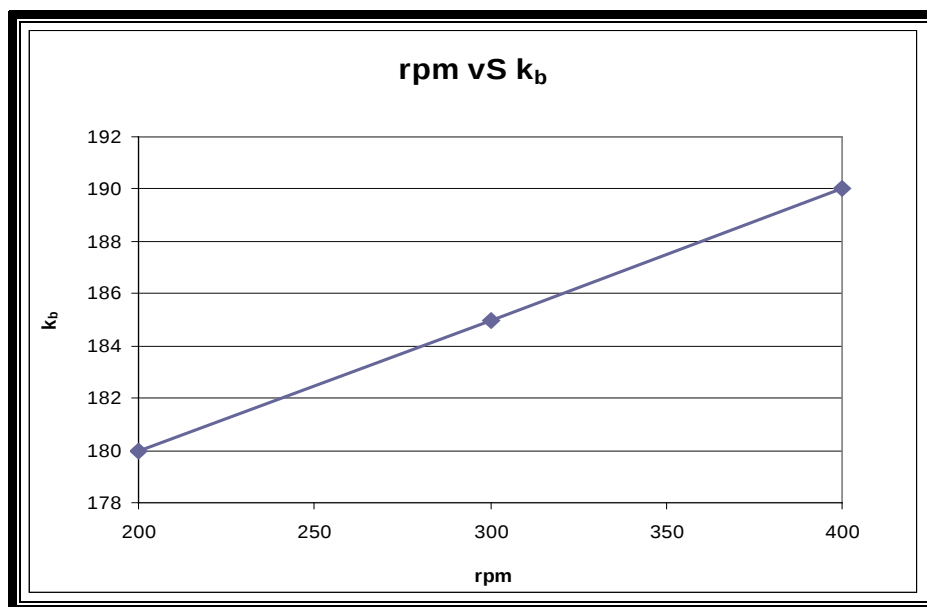


Figura 4.1 Parámetro k_b para velocidad de nucleación

En la Figura 4.2 se observa que el parámetro b disminuye al aumentar las revoluciones por minuto.

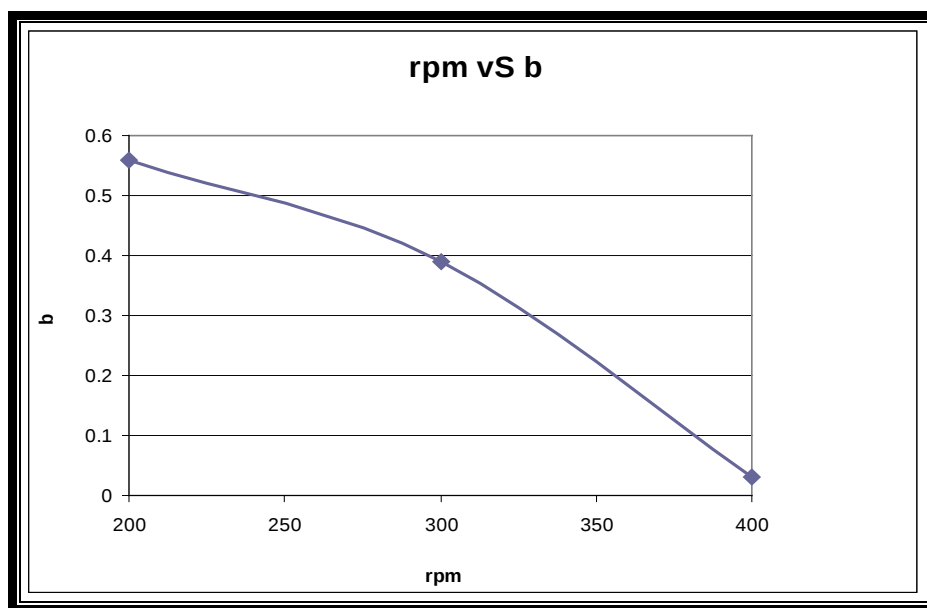


Figura 4.2 Parámetro b para la velocidad de nucleación

En la Figura 4.3 se observa que el parámetro σ se mantiene constante al aumentar las revoluciones por minuto.

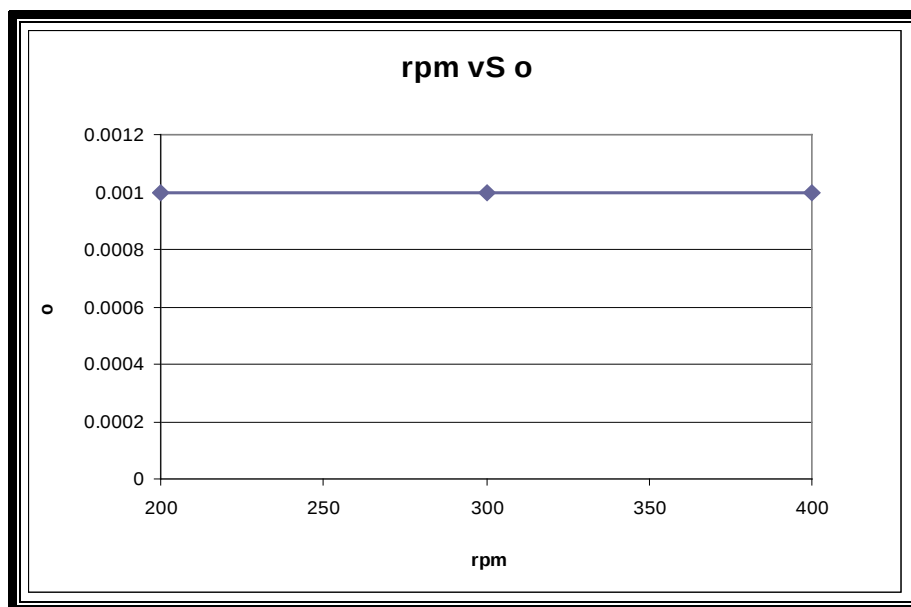


Figura 4.3 Parámetro σ para la velocidad de nucleación

En la Figura 4.4 se observa la tendencia del parámetro p que se mantiene constante a medida que aumentan las revoluciones por minuto.

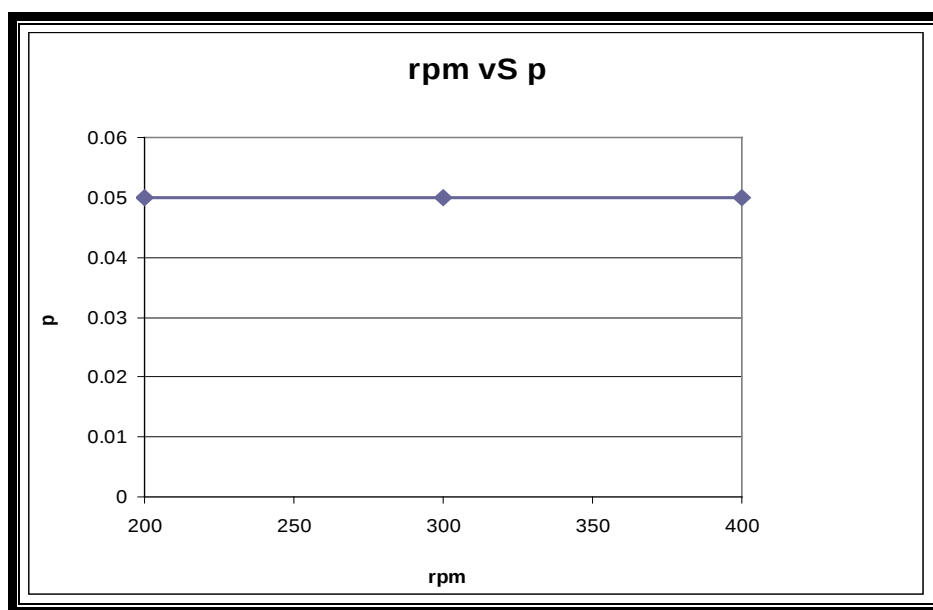


Figura 4.4 Parámetro p para la velocidad de nucleación

Parámetros de velocidad de crecimiento G_{L1}

En las Figuras 4.5-4.7 se muestra la tendencia de los parámetros " k_{g1} ", " g_1 " y " q_1 ", para la velocidad de crecimiento en la longitud L_1 .

En la Figura 4.5 se observa que el parámetro k_{g1} disminuye a medida que aumentan las revoluciones por minuto.

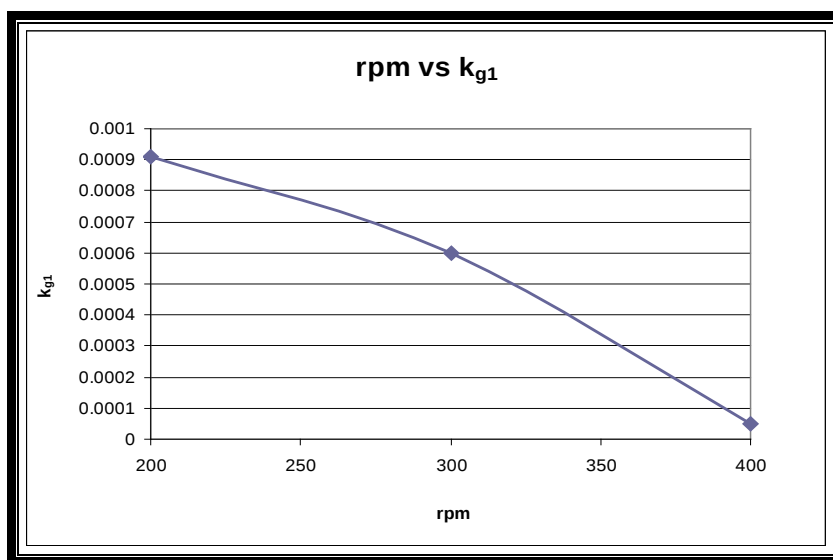


Figura 4.5 Parámetro k_{g1} para la velocidad de crecimiento en L_1

En la Figura 4.6 se observa la tendencia del parámetro g_1 que disminuye a medida que aumentan las revoluciones por minuto.

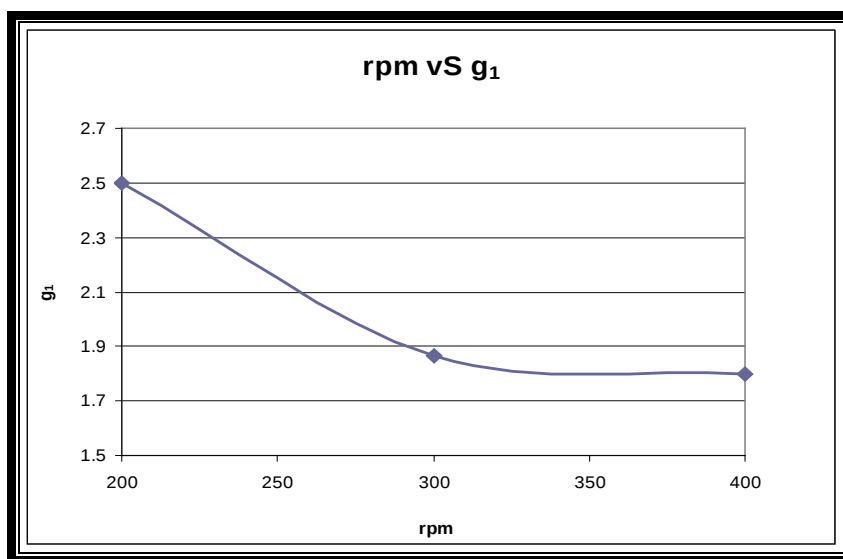


Figura 4.6 Parámetro g_1 para la velocidad de crecimiento en L_1

En la Figura 4.7 se observa el comportamiento del parámetro h_1 disminuye a medida que aumentan las revoluciones por minuto.

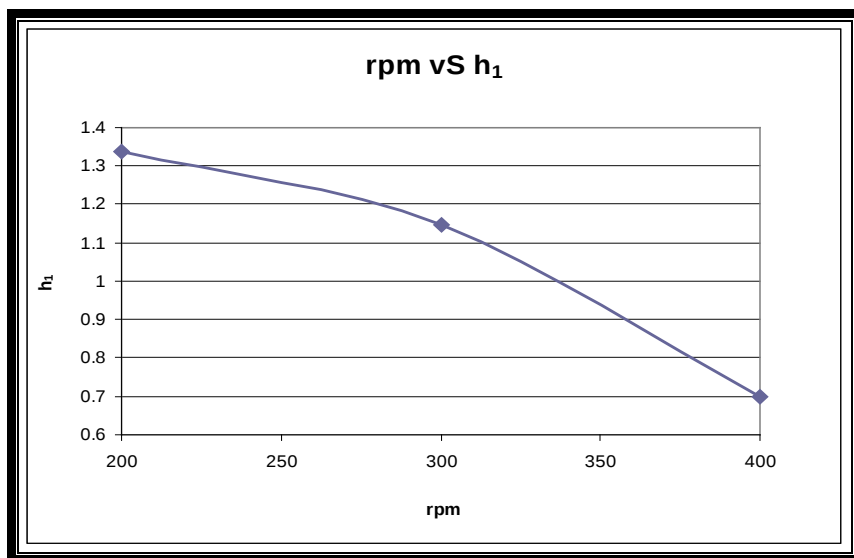


Figura 4.7 Parámetro h_1 para la velocidad de crecimiento en L_1

Parámetros de velocidad de crecimiento G_{L2}

En las Figuras 4.8-4.10 se muestra la tendencia de los parámetros " k_{g2} ", " g_2 ", " h_2 ", para la velocidad de crecimiento en la L_2 .

En la Figura 4.8 se muestra la tendencia del parámetro k_{g2} que disminuye a medida que aumentan las revoluciones por minuto.

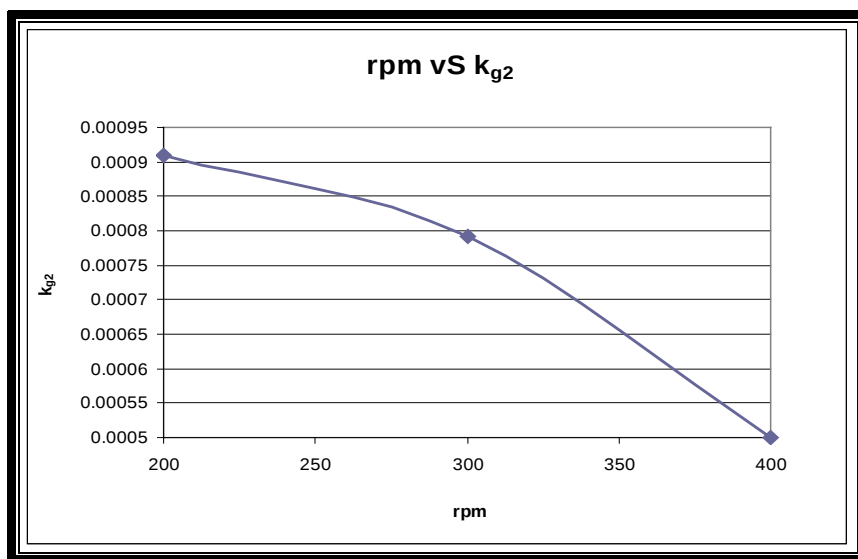


Figura 4.8 Parámetro k_{g2} para la velocidad de crecimiento en L_2

En la Figura 4.9 se observa que el parámetro g_2 disminuye a medida que aumentan las revoluciones por minuto.

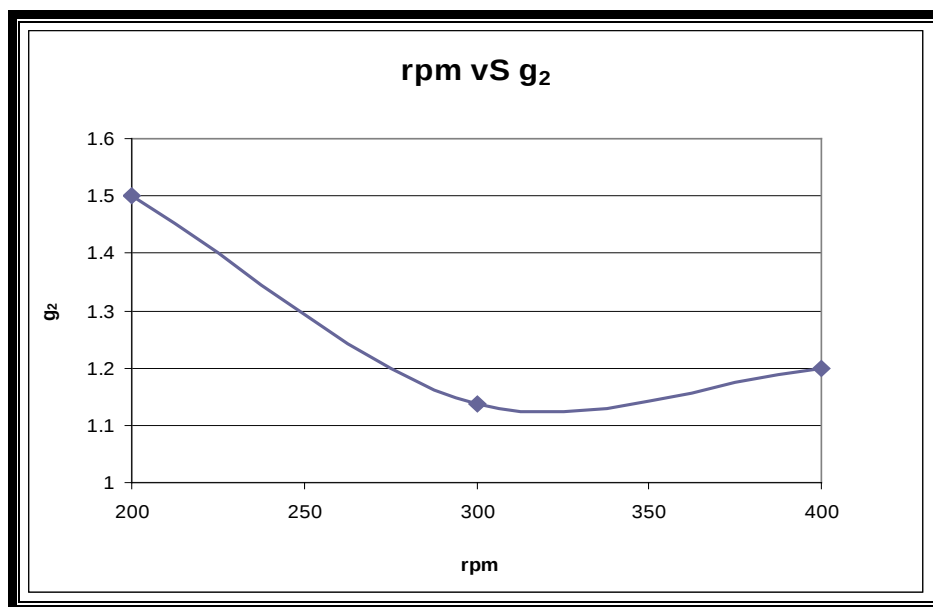


Figura 4.9 Parámetro g_2 para la velocidad de crecimiento en L_2

En la Figura 4.10 se observa como el parámetro h_2 disminuye de 200 - 300 rpm y después se aumenta ligeramente de 300 - 400 rpm.

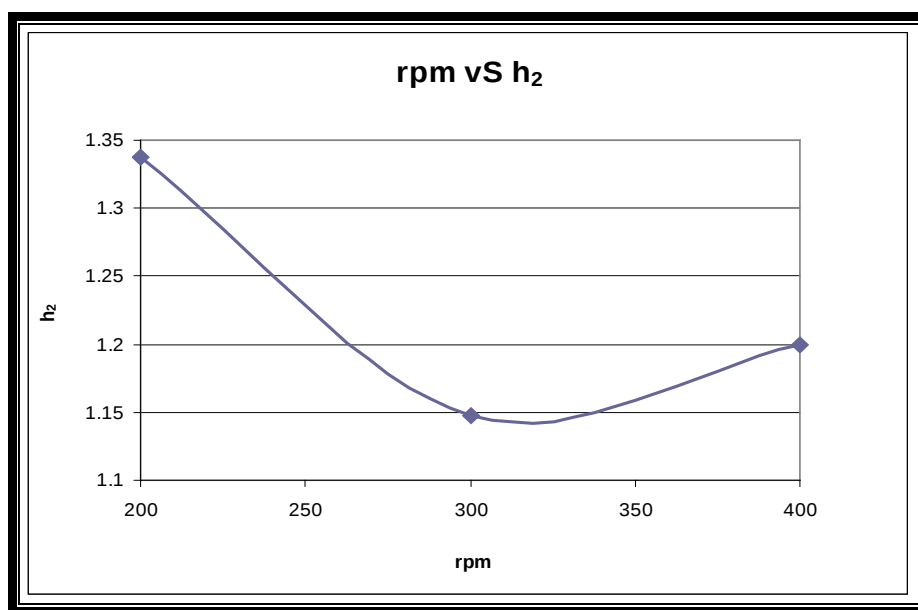


Figura 4.10 Parámetro h_2 para la velocidad de crecimiento en L_2

Parámetros de velocidad de producción-reducción α

En las Figuras 4.11-4.14 se muestra la tendencia de los parámetros para la velocidad de producción-reducción " k_a ", " c ", " k " y " d " a las distintas velocidades de agitación.

En la Figura 4.11 se observa como el parámetro k_a incrementa al aumentar las revoluciones por minuto.

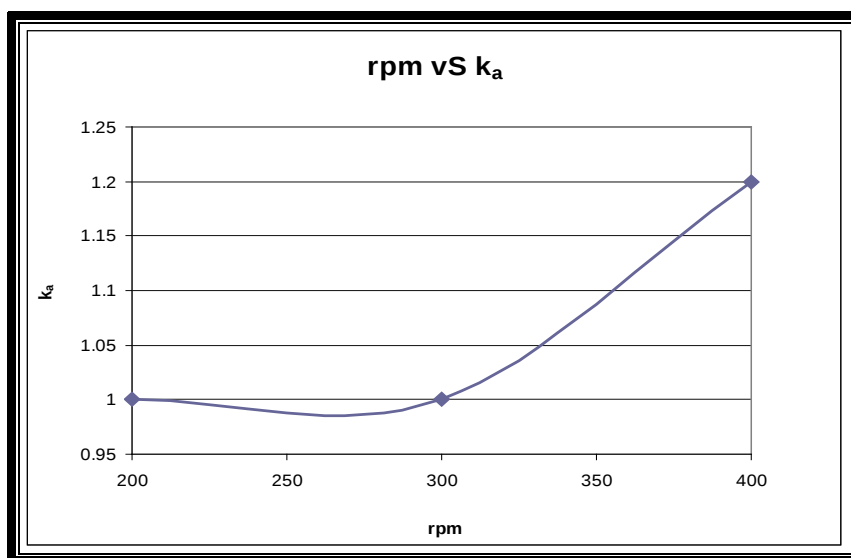


Figura 4.11 Parámetro k_a para la velocidad de producción – reducción

En la Figura 4.12 se observa que la tendencia del parámetro c disminuye a medida que se incrementan las revoluciones por minuto.

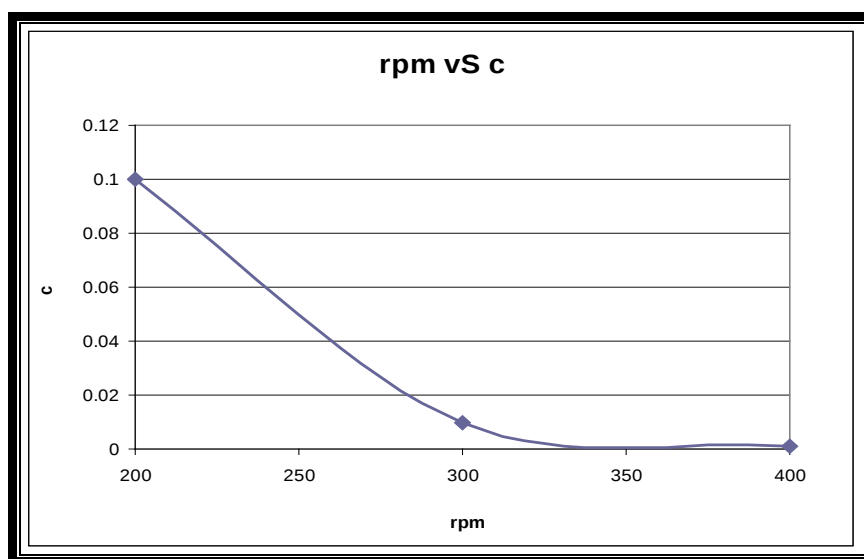


Figura 4.12 Parámetro c para la velocidad de producción – reducción

En la Figura 4.13 se observa la tendencia del parámetro k que disminuye a medida que se incrementan las revoluciones por minuto.

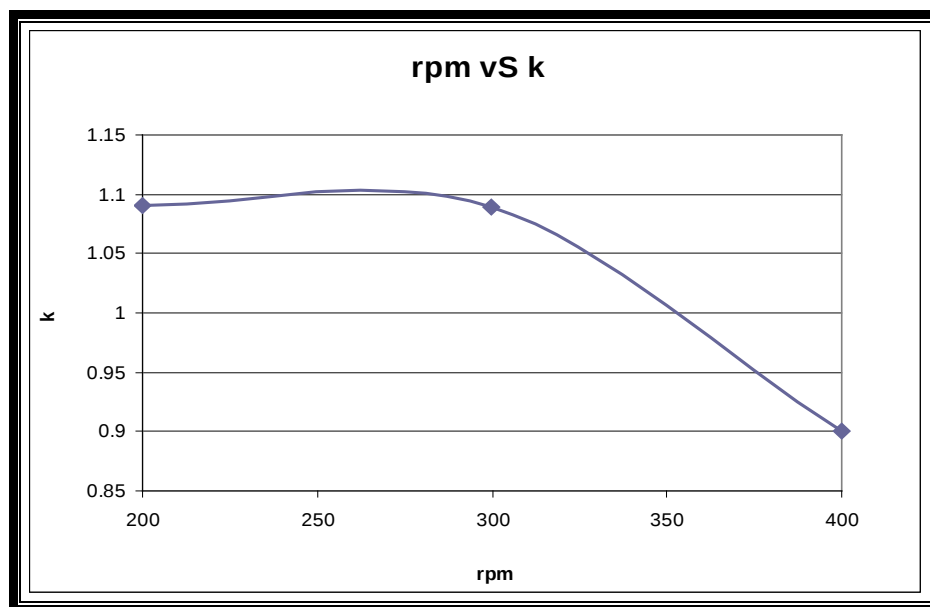


Figura 4.13 Parámetro k para la velocidad de producción – reducción

En la Figura 4.15 se observa la tendencia del parámetro d que aumenta a medida que se incrementan las revoluciones por minuto.

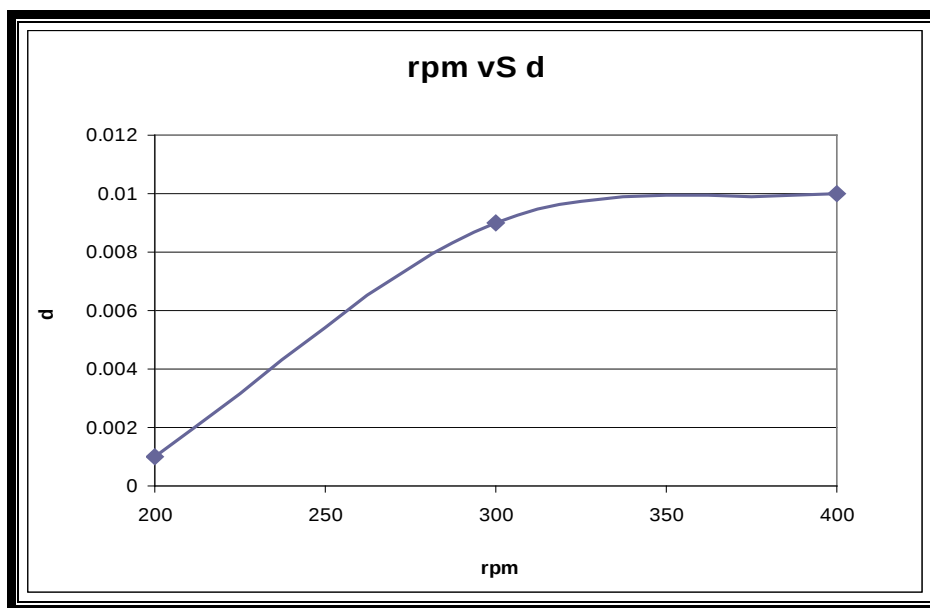


Figura 4.14 Parámetro d para la velocidad de producción – reducción

4.3 Exponentes y constantes cinéticas

A continuación se muestran las gráficas de los datos de la masa de cristales formados, temperatura y concentraciones, ajustados, experimentales y calculados mediante el modelo matemático propuesto (Figura 4.15–4.35). Así como las velocidades de nucleación, crecimiento y producción reducción, a las diferentes velocidades de agitación. En las Figuras 4.15-4.21 es para 200 rpm, de Figura 4.22-4.28 es para 300 rpm y de la Figura 4.29-4.35 es para 400 rpm.

En la Figura 4.15 se muestra el comportamiento de la masa de cristales formados (MCF) a 200 rpm, de los datos experimentales MCF_{exp} , calculados mediante el modelo matemático en dos dimensiones $MCF_{cal(2dim)}$ y los ajustados o calculados mediante el modelo matemático unidimensional $MCF_{cal(1dim)}$. En esta figura se puede observar que a pesar de que el modelo matemático en dos dimensiones sigue mejor la tendencia a los datos experimentales, el modelo matemático en una dimensión representa mejor los datos experimentales ya que existe una ΔMCF menor entre ellos.

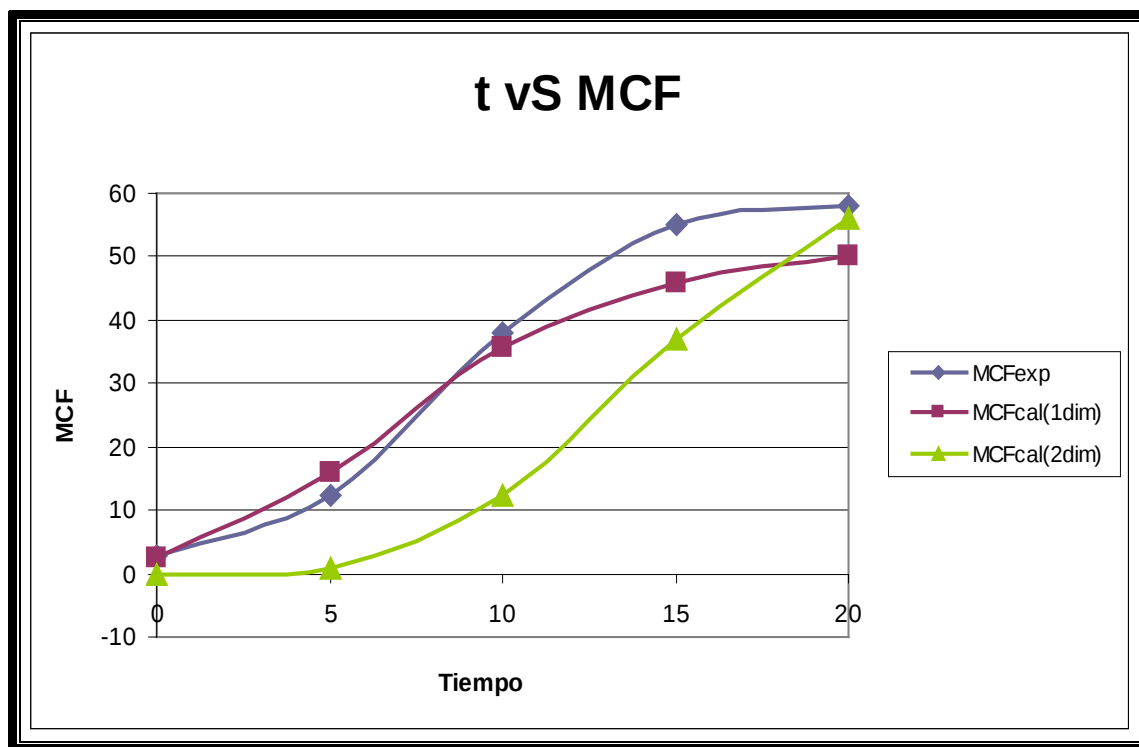


Figura 4.15 Masa de cristales formados a 200 rpm

En la Figura 4.16 se muestra el comportamiento de la temperatura a 200 rpm de la $T_{\text{cal}(2\text{dim})}$ (modelo matemático), T_{exp} (obtenida experimentalmente) y la $T_{\text{cal}(1\text{dim})}$ (obtenida con el modelo matemático en una dimensión). En esta Figura se observa como la temperatura en los modelos matemáticos en una y dos dimensiones se mantienen muy cercanas, pero el modelo de dos dimensiones tiene un ΔT menor con respecto a la temperatura experimental.

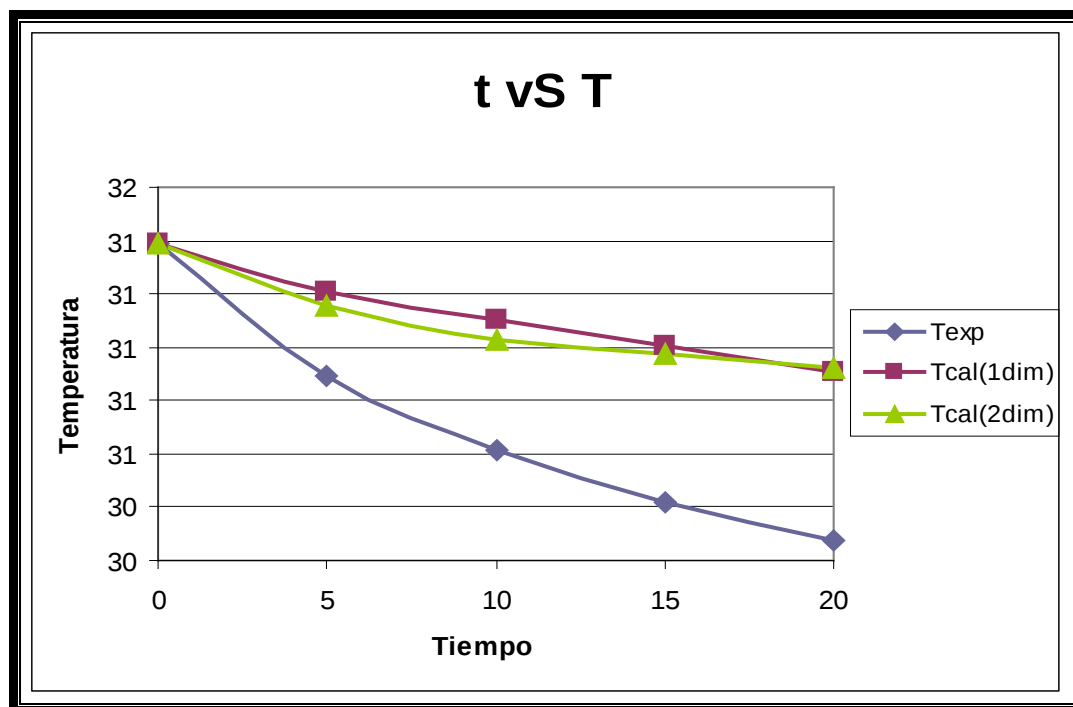


Figura 4.16 Temperatura a 200 rpm

En la Figura 4.17 se observa el comportamiento de la concentración a 200 rpm de la $C_{\text{cal}(2\text{dim})}$, C_{exp} y $C_{\text{cal}(1\text{dim})}$. Y se observa que la concentración calculada con el modelo matemático en dos dimensiones sigue mejor la tendencia a los datos experimentales pero la concentración en una dimensión tiene un ΔC menor con respecto a la concentración experimental.

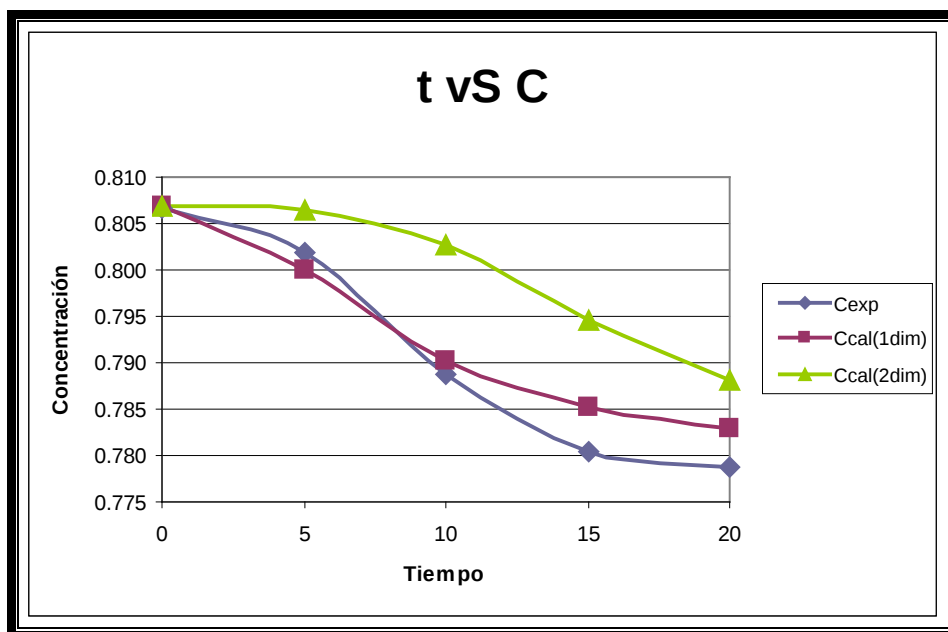


Figura 4.17 Concentración a 200 rpm

En la Figura 4.18 se muestra la velocidad de nucleación a 200 rpm, $B^0_{cal(1dim)}$ (velocidad de nucleación en una dimensión) y $B^0_{cal(2dim)}$ (modelo en 2 dimensiones). En la siguiente figura se observa que la velocidad de nucleación en los modelos de una y dos dimensiones siguen la misma tendencia, pero la cantidad de núcleos formados es mayor en el modelo matemático de dos dimensiones.

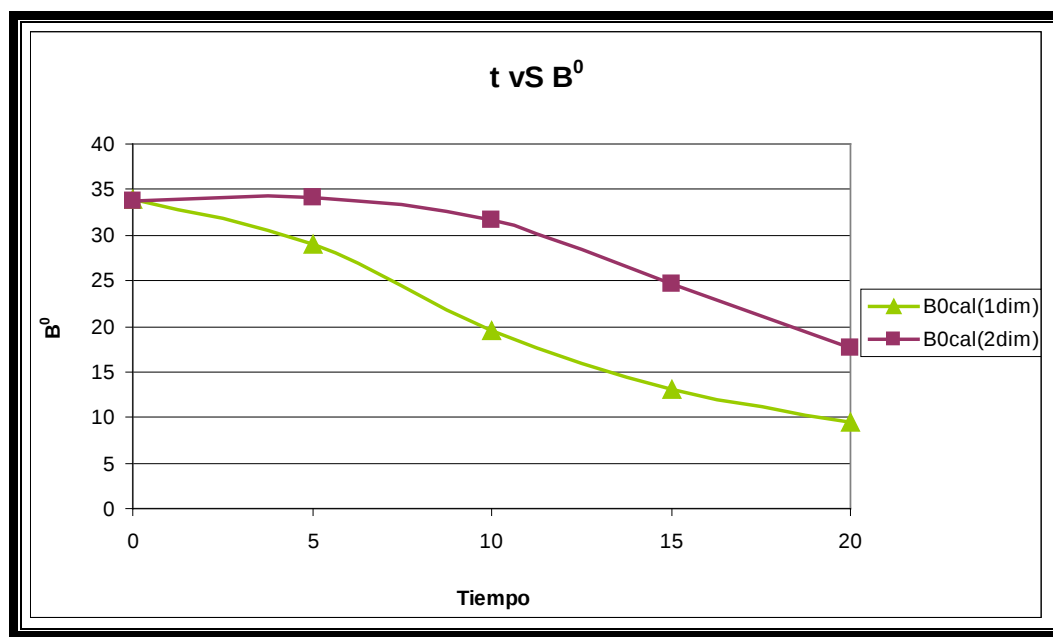


Figura 4.18 Velocidad de nucleación a 200 rpm

En la Figura 4.19 se muestra la velocidad de crecimiento a 200 rpm de la velocidad de crecimiento en 1 y 2 dimensiones, $G_{L1cal(1dim)}$ y la $G_{L1cal(2dim)}$ y $G_{L2cal(2dim)}$.

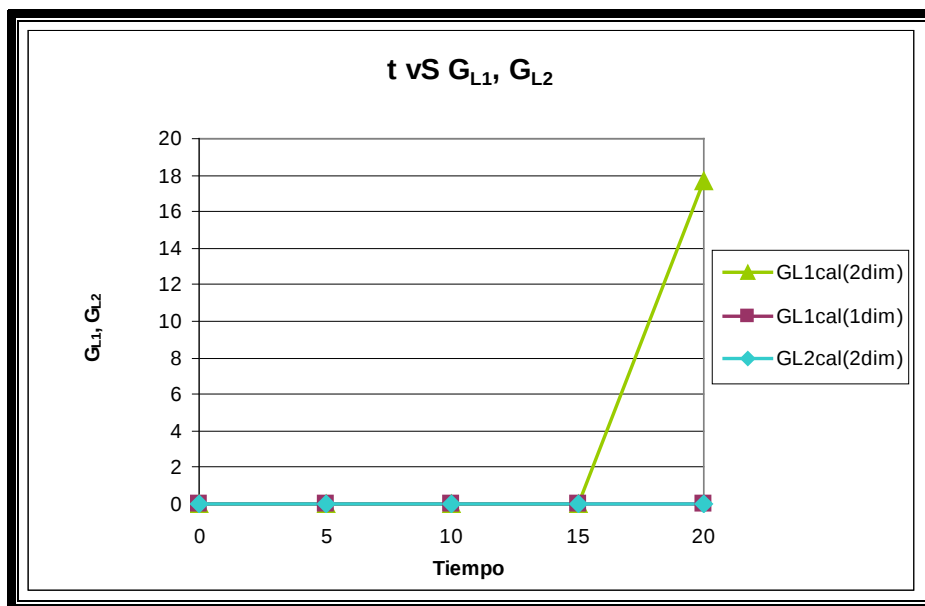


Figura 4.19 Velocidad de crecimiento a 200 rpm

En la Figura 4.20 se muestra la velocidad de producción-reducción a 200 rpm de la $\alpha_{cal(2dim)}$ y $\alpha_{cal(1dim)}$. En esta figura se muestra que en el modelo matemático en dos dimensiones es mayor la producción-reducción de cristales es menor la producción reducción de cristales pero en el minuto 20 aumenta sustancialmente.

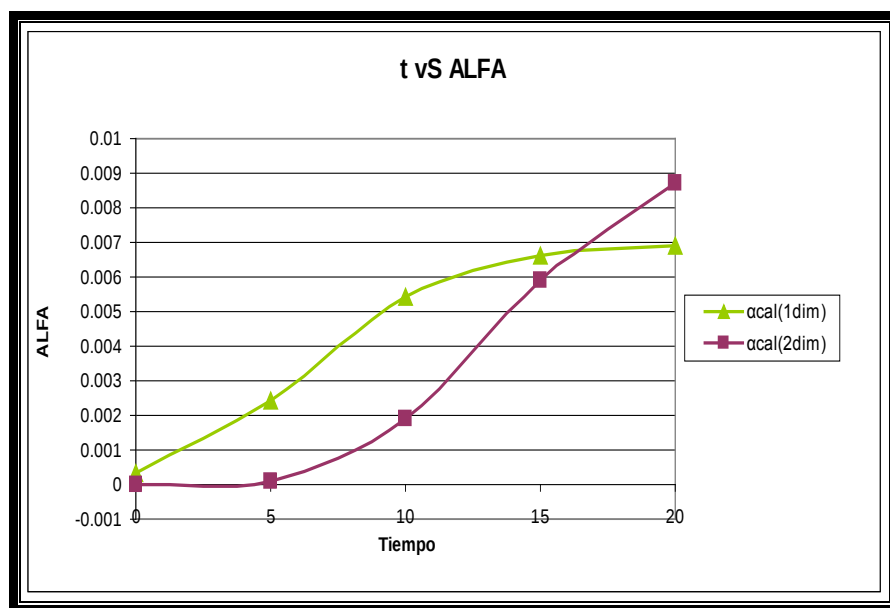


Figura 4.20 Velocidad de producción – reducción a 200 rpm

En la Figura 4.21 se observa el comportamiento de la sobresaturación relativa a 200 rpm, $S_{Rcal(1dim)}$, S_{Rexp} y calculada $S_{Rcal(2dim)}$. En la siguiente figura se observa que la $S_{Rcal(2dim)}$ es menor a la S_{Rexp} y que entre la S_{Rexp} y la $S_{Rcal(1dim)}$ existe un ΔS_R menor comparando con el de la $S_{Rcal(2dim)}$.

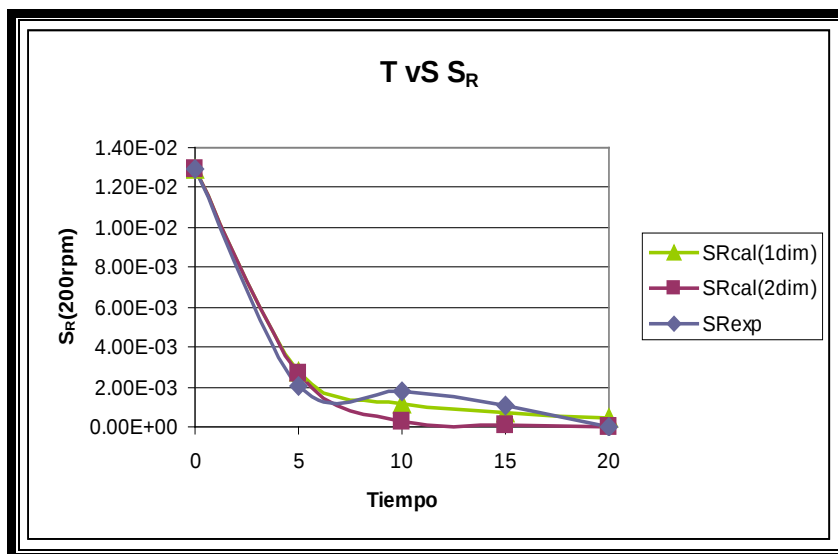


Figura 4.21 Sobresaturación Relativa a 200 rpm

En la Figura 4.22 se observa el comportamiento de la masa de cristales formados a 300 rpm. En la siguiente figura se muestra como la $MCF_{cal(2dim)}$ se acerca más al comportamiento de la MCF_{exp} y que la aproximación entre ellas es mayor a la calculada con el modelo matemático en una dimensión.

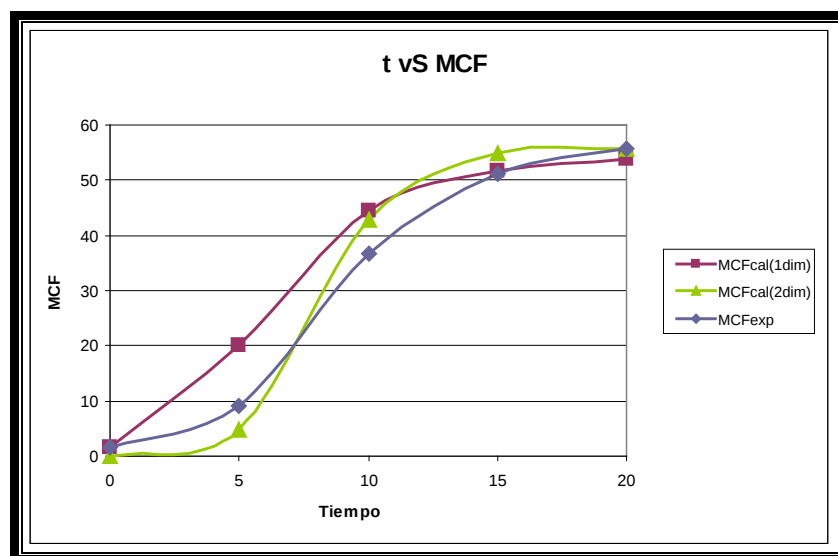


Figura 4.22 Masa de cristales formados a 300 rpm

En la Figura 4.23 se muestra el comportamiento de la temperatura a 300 rpm, donde se observa que la T_{exp} , se encuentra muy por debajo de la temperatura calculada mediante los dos modelos matemáticos, pero que a pesar de que la tendencia de la temperatura obtenida mediante el modelo matemático en dos dimensiones no es la misma que la T_{exp} representa mejor los datos experimentales.

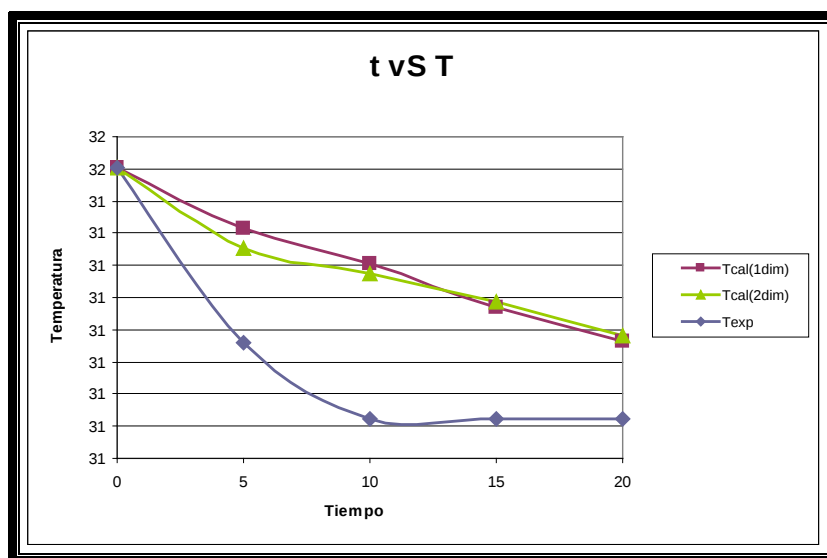


Figura 4.23 Temperatura a 300 rpm

En la Figura 4.24 se observa el comportamiento de la concentración a 300 rpm y como la $C_{cal(1dim)}$ se ajusta mejor a la C_{exp} ya que tiene una ΔC menor a la $C_{cal(2dim)}$ aunque cabe mencionar que la tendencia de la $C_{cal(2dim)}$ representa mejor la C_{exp} .

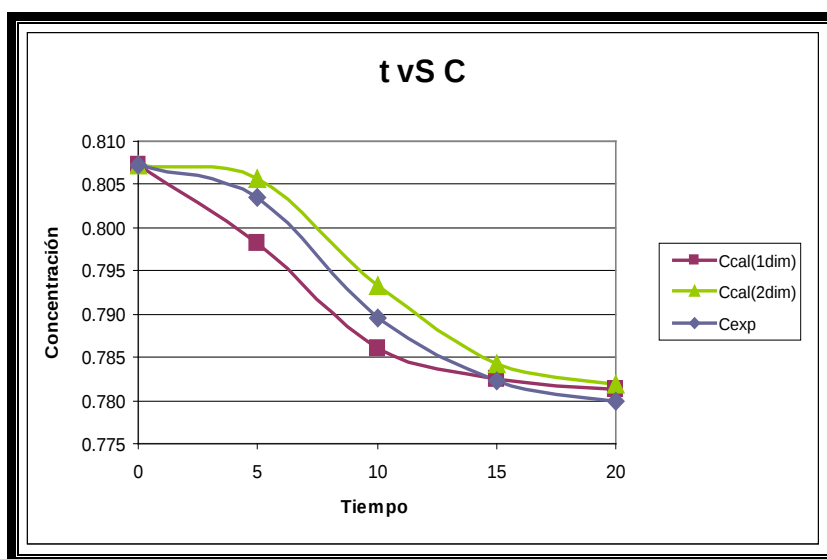


Figura 4.24 Concentración a 300 rpm

En la Figura 4.25 se muestra el comportamiento de la velocidad e nucleación a 300 rpm, como se puede observar la B^0 a estas revoluciones por minuto siguen la misma tendencia y no existe diferencia entre ellas.

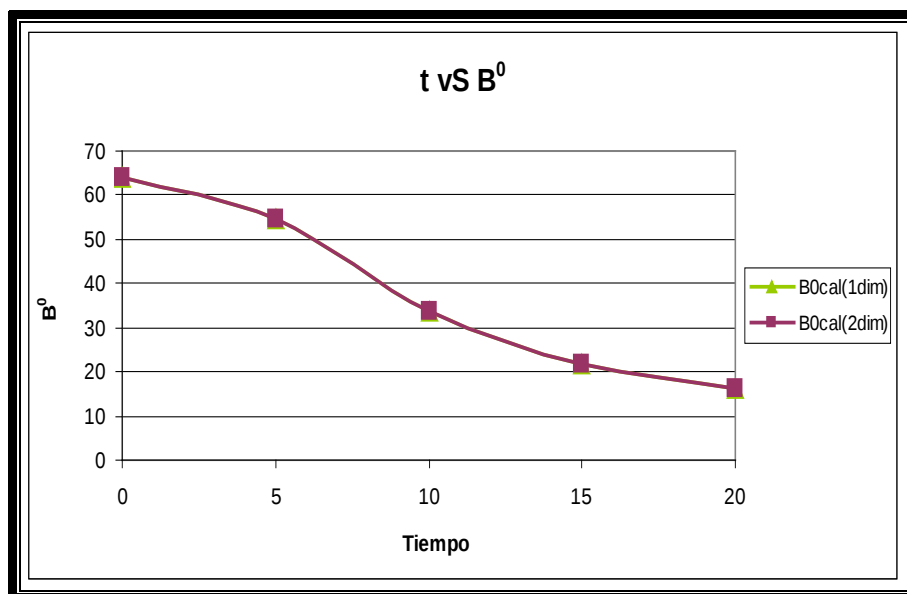


Figura 4.25 Velocidad de nucleación a 300 rpm

En la Figura 4.26 se comparan las velocidades de crecimiento y se puede observar como en la $G_{L1cal(2dim)}$ el crecimiento del cristales es menor o prácticamente nulo comparada con la $G_{L1cal(1dim)}$ y como el crecimiento en la longitud L_2 es superior al crecimiento en $G_{L1cal(1dim)}$.

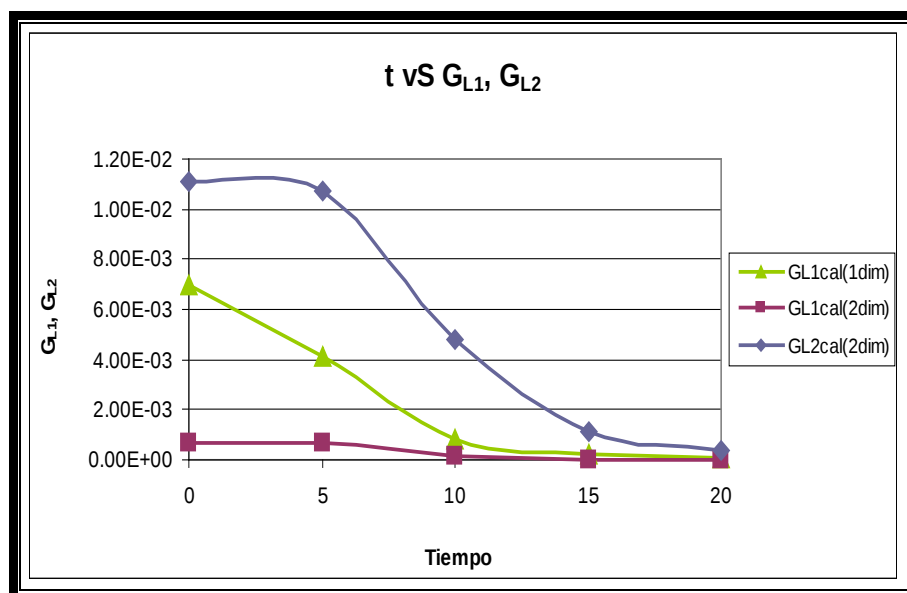


Figura 4.26 Velocidad de crecimiento a 300 rpm

En la Figura 4.27 se muestra el comportamiento de la velocidad de producción-reducción a 300 rpm, y podemos observar que en los primeros 10min del proceso la $\alpha_{\text{cal}(2\text{dim})}$ es menor que la $\alpha_{\text{cal}(1\text{dim})}$ pero pasando el minuto la 10 la $\alpha_{\text{cal}(2\text{dim})}$ se incrementa con respecto a la $\alpha_{\text{cal}(1\text{dim})}$.

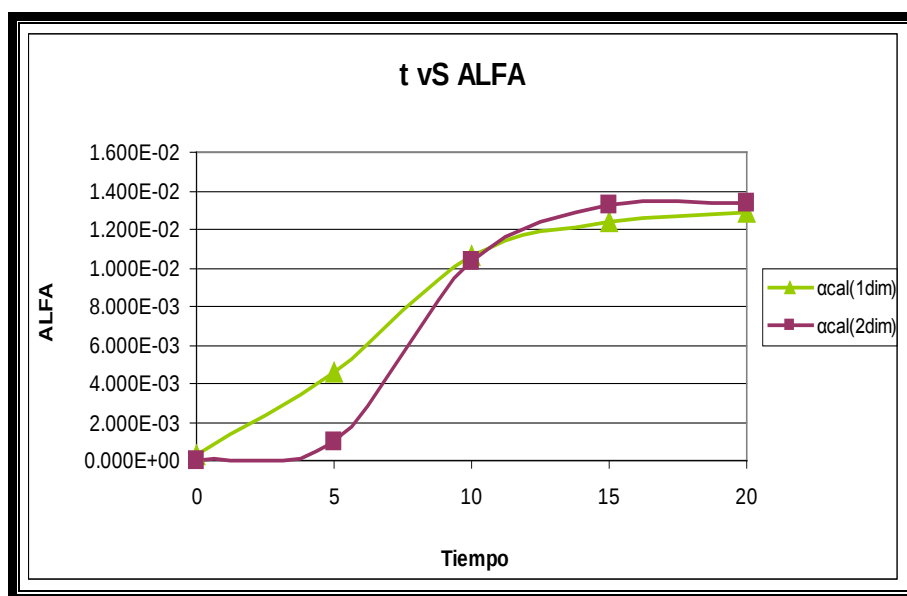


Figura 4.27 Velocidad de producción – reducción a 300 rpm

En la Figura 4.28 se muestra el comportamiento de la sobresaturación relativa a 300 rpm, y se puede observar como la $S_{\text{Rcal}(2\text{dim})}$ se aproxima mejor a la S_{Rexp} con respecto a la $S_{\text{Rcal}(1\text{dim})}$ tanto e tendencia como en menor ΔS_R .

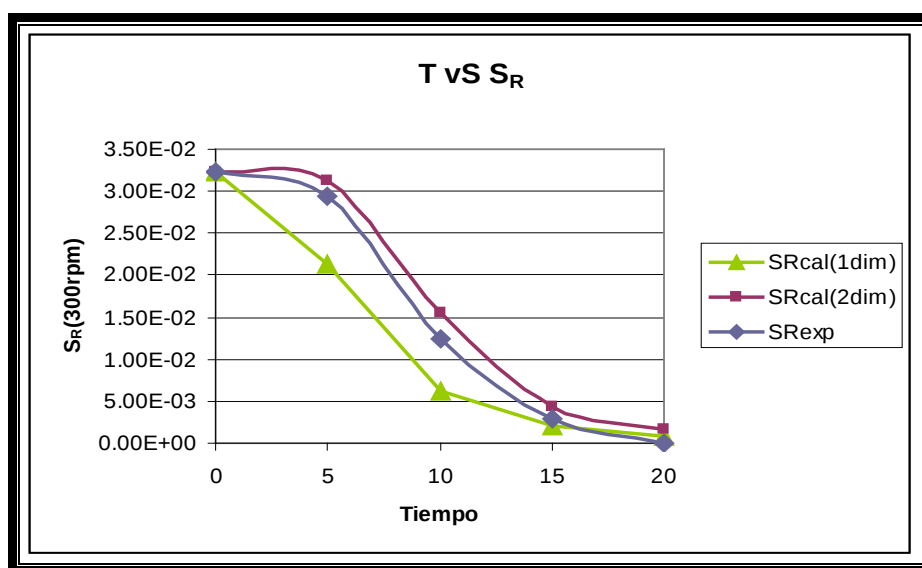


Figura 4.28 Sobresaturación relativa a 300 rpm

En la Figura 4.29 se muestra el comportamiento de la masa de cristales formados a 400 rpm, y se puede observar como tiene una mejor aproximación el modelo en una dimensión a los datos experimentales.

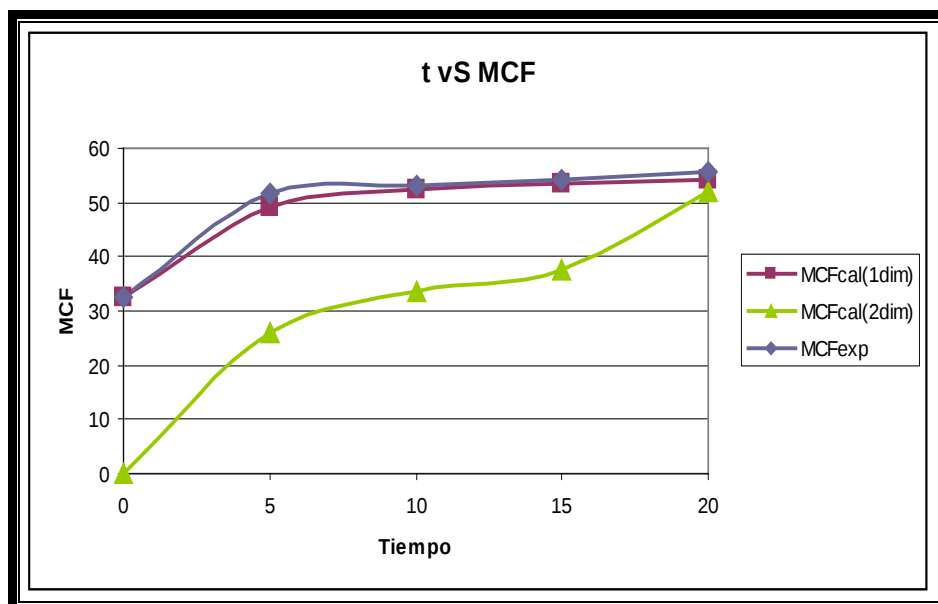


Figura 4.29 Masa de Cristales Formados a 400 rpm

En la Figura 4.30 se observa el comportamiento de la temperatura a 400 rpm, en esta figura se puede observar como la tendencia de los dos modelos matemáticos es exacta, por lo cual no hay ninguna mejora con respecto a la predicción de la T_{exp} .

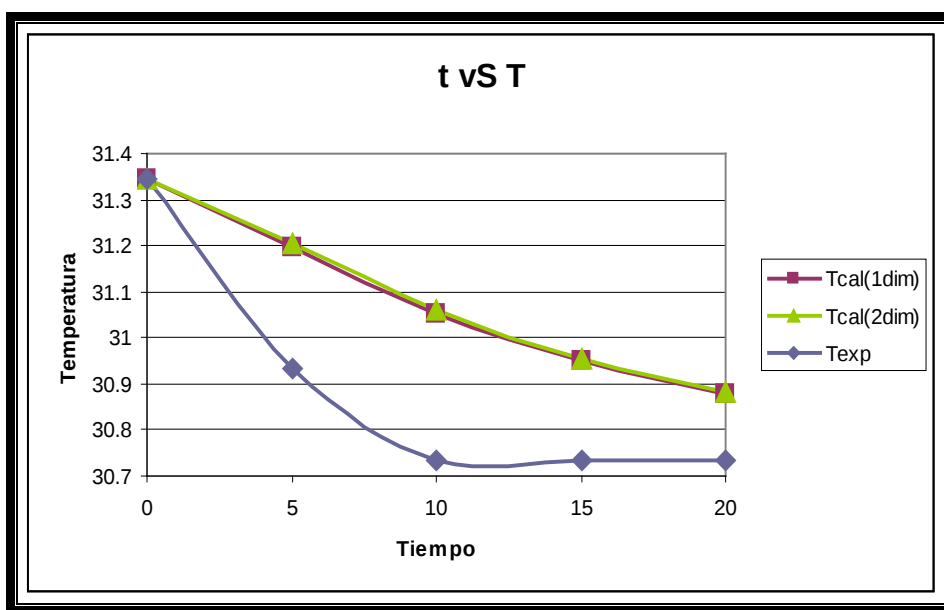


Figura 4.30 Temperatura a 400 rpm

En la Figura 4.31 se muestra el comportamiento de la concentración a 400 rpm, y se puede observar que la $C_{cal(2dim)}$ representa mejor la C_{exp} en los primeros 10min del proceso para después mantener un ΔC muy similar entre las dos C_{cal} calculadas.

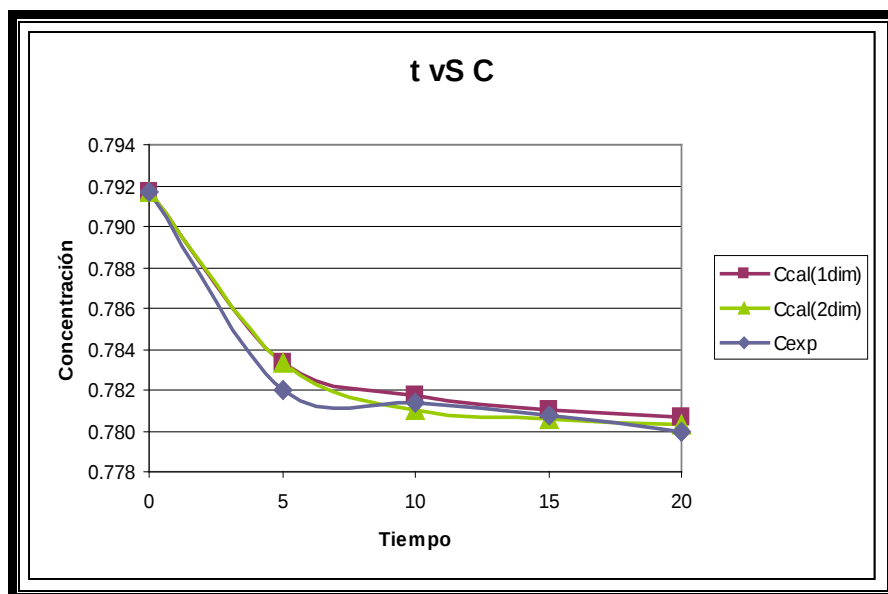


Figura 4.31 Concentración a 400 rpm

En la Figura 4.32 se muestra el comportamiento de la velocidad de nucleación a 400 rpm, $B^0_{cal(2dim)}$ se encuentra por debajo de la $B^0_{cal(1dim)}$ lo cual nos indica que a 400 rpm la velocidad de nucleación del modelo matemático en dos dimensiones produce menos núcleos con un $\Delta B^0 = 150$ que se mantiene constante a lo largo del proceso.

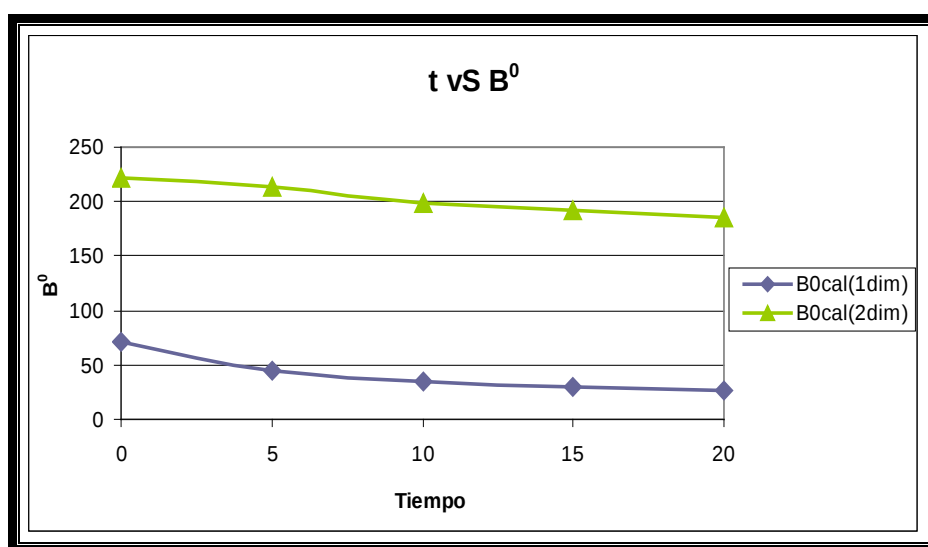


Figura 4.32 Velocidad de nucleación a 400 rpm

En la Figura 4.33 se observa la tendencia de la velocidad de crecimiento a 400 rpm se observa que la $G_{L2cal(2dim)}$ se asemeja más a la $G_{L1cal(1dim)}$.

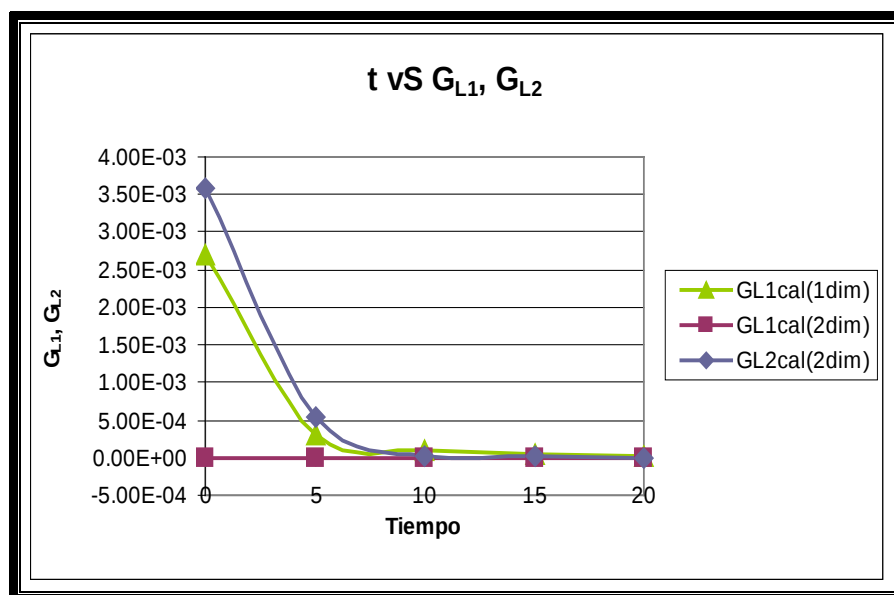


Figura 4.33 Velocidad de crecimiento a 400 rpm

En la Figura 4.34 se observa el comportamiento de la velocidad e producción-reducción a 400 rpm, donde se puede observar que tenemos más producción-reducción de cristales en el modelo en una dimensión, en comparación al $\alpha_{cal(2dim)}$ con una tendencia semejante pero un $\Delta\alpha = 0.75$ aproximadamente.

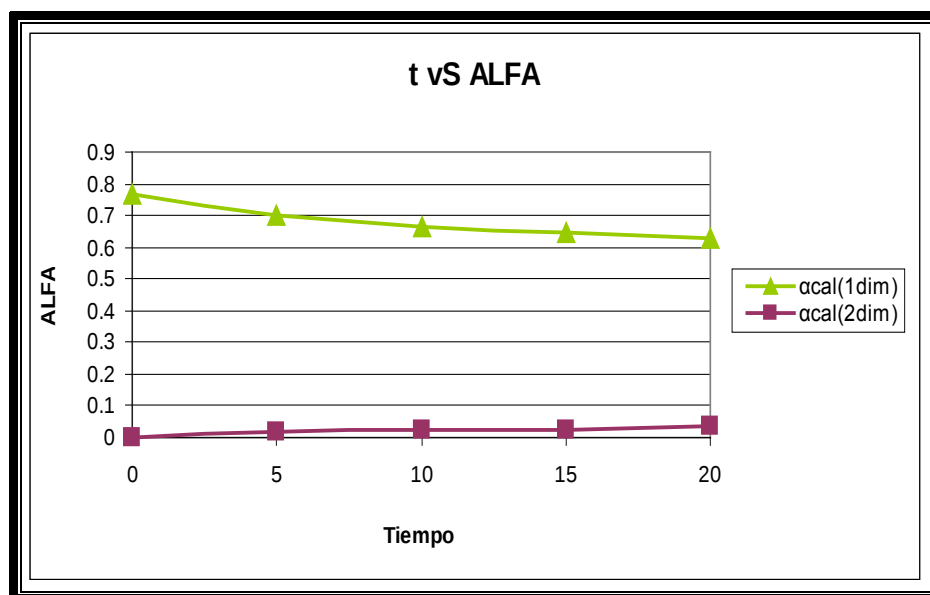


Figura 4.34 Velocidad de producción - reducción a 400 rpm

En la Figura 4.35 se muestra el comportamiento de la sobresaturación relativa a 400 rpm, en donde podemos observar que la $S_{Rcal(1dim)}$ se acerca más a la S_{Rexp} siguiendo la misma tendencia. A diferencia de la $S_{Rcal(2dim)}$ que se encuentra por encima de la S_{Rexp} .

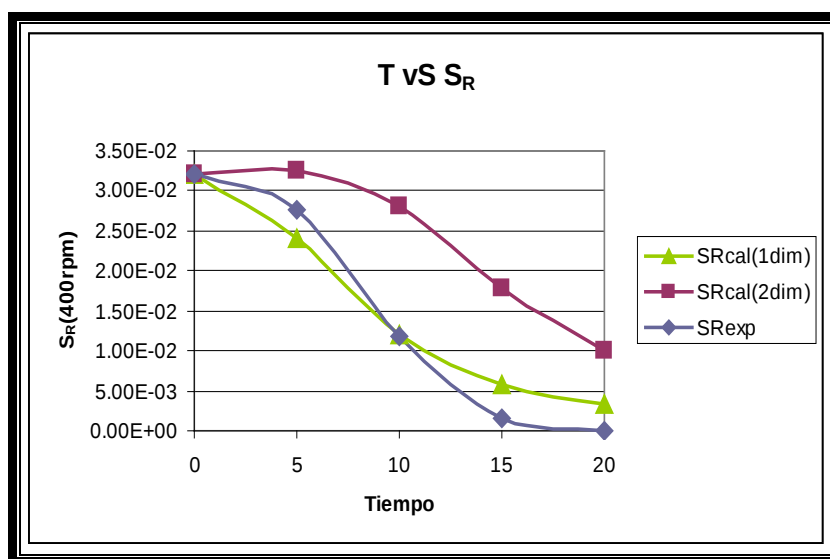


Figura 4.35 Sobresaturación relativa a 400 rpm

4.4 Análisis estadístico de variables usadas para la optimización

Se realizó el análisis estadístico mediante la aplicación de Excel, de estadística descriptiva, para los datos experimentales, calculados del modelo matemático y ajustado del modelo en una dimensión [15].

Datos a 200 rpm.

En la Tabla 4.2 se muestra el análisis estadístico de la masa de cristales formados a 200 rpm.

Tabla 4.2 Masa de cristales formados a 200 rpm

MCF _{exp}		MCF _{cal(1dim)}		MCF _{cal(2dim)}	
Media	33.206	Media	30.088	Media	21.28
Error típico	11.131	Error típico	9.050	Error típico	10.95
Mediana	38.102	Mediana	35.731	Mediana	12.42
Desv. estándar	24.890	Desv. estándar	20.236	Desv. estándar	24.50
Varianza	619.490	Varianza	409.515	Varianza	600.01
Rango	55.291	Rango	47.640	Rango	55.96
Mínimo	2.675	Mínimo	2.567	Mínimo	0.0014
Máximo	57.966	Máximo	50.207	Máximo	55.96

Comparando los valores estadísticos más representativos de la tabla anterior se tomaron la media, desviación estándar y varianza. Comparando los valores experimentales con los calculados con los dos modelos matemáticos se observó que la media de la $MCF_{cal(1dim)}$ se acerca más a los datos de MCF_{exp} , a diferencia de la desviación estándar y la varianza que es mejor la aproximación que existe entre la MCF_{exp} y la $MCF_{cal(2dim)}$.

En la Tabla 4.3 se muestra el análisis estadístico de la Temperatura a 200 rpm.

Tabla 4.3 Temperatura a 200 rpm

T_{exp}		$T_{cal(1dim)}$		$T_{cal(2dim)}$	
Media	30.718	Media	31.124	Media	31.095
Error típico	0.197	Error típico	0.083	Error típico	0.084
Mediana	30.611	Mediana	31.107	Mediana	31.028
Desv. estándar	0.441	Desv. estándar	0.187	Desv. estándar	0.187
Rango	1.114	Rango	0.481	Rango	0.468
Varianza	0.194	Varianza	0.035	Varianza	0.035
Mínimo	30.277	Mínimo	30.911	Mínimo	30.924
Máximo	31.391	Máximo	31.391	Máximo	31.391

En la Tabla 4.4 se muestra el análisis estadístico de la Concentración a 200 rpm.

Tabla 4.4 Concentración a 200 rpm

C_{exp}		$C_{cal(1dim)}$		$C_{cal(2dim)}$	
Media	0.791	Media	0.793	Media	0.800
Error típico	0.006	Error típico	0.005	Error típico	0.004
Mediana	0.789	Mediana	0.790	Mediana	0.803
Desv. estándar	0.013	Desv. estándar	0.010	Desv. estándar	0.008
Varianza	0.000	Varianza	0.000	Varianza	0.000
Rango	0.028	Rango	0.024	Rango	0.019
Mínimo	0.779	Mínimo	0.783	Mínimo	0.788
Máximo	0.807	Máximo	0.807	Máximo	0.807

Comparando los datos estadísticos de la tabla anterior observamos que la media y la desviación estándar se aproximan más la de la $C_{cal(1dim)}$ a la C_{exp} por lo cual se considera que para la concentración a 200rpm se representa mejor con el modelo matemático en una dimensión.

Datos a 300 rpm.

En la Tabla 4.5 se muestra el análisis estadístico de la masa de cristales formados a 300 rpm.

Tabla 4.5 Masa de cristales formados a 300 rpm

MCF_{exp}		MCF_{cal(1dim)}		MCF_{cal(2dim)}	
Media	34.297	Media	31.607	Media	30.864
Error típico	10.123	Error típico	12.166	Error típico	10.933
Mediana	44.359	Mediana	42.834	Mediana	36.766
Desv. estándar	22.635	Desv. estándar	27.203	Desv. estándar	24.446
Varianza	512.336	Varianza	740.027	Varianza	597.601
Rango	52.175	Rango	55.643	Rango	53.995
Mínimo	1.648	Mínimo	0.001	Mínimo	1.648
Máximo	53.823	Máximo	55.644	Máximo	55.643

Comparando los datos más representativos de la tabla anterior, se puede observar que la media se aproxima más la MCF_{cal(1dim)} a la MCF_{exp}, a diferencia de la desviación estándar y la varianza en donde se puede distinguir que existe una mejor representación de los datos de la MCF_{cal(2dim)} a la MCF_{exp}.

En la Tabla 4.6 se muestra el análisis estadístico de la Temperatura a 300 rpm.

Tabla 4.6 Temperatura a 300 rpm

T_{exp}		T_{cal(1dim)}		T_{cal(2dim)}	
Media	31.211	Media	31.200	Media	30.925
Error típico	0.094	Error típico	0.088	Error típico	0.151
Mediana	31.206	Mediana	31.174	Mediana	30.722
Desv. estándar	0.211	Desv. estándar	0.197	Desv. estándar	0.339
Varianza	0.044	Varianza	0.039	Varianza	0.115
Rango	0.540	Rango	0.519	Rango	0.781
Mínimo	30.962	Mínimo	30.984	Mínimo	30.722
Máximo	31.503	Máximo	31.503	Máximo	31.503

Comparando los datos estadísticos más representativos de la Tabla 4.6, observamos que se aproxima más la T_{cal(1dim)} a la T_{exp} tanto en la media, desviación

estándar y la varianza por lo cual se puede concluir que en este caso el modelo en una dimensión es mejor que el de dos dimensiones.

En la Tabla 4.7 se muestra el análisis estadístico de la Concentración a 300 rpm.

Tabla 4.7 Concentración a 300 rpm

C_{exp}		$C_{cal(1dim)}$		$C_{cal(2dim)}$	
Media	0.791	Media	0.794	Media	0.792
Error típico	0.005	Error típico	0.005	Error típico	0.006
Mediana	0.786	Mediana	0.793	Mediana	0.790
Desv. estándar	0.011	Desv. estándar	0.012	Desv. estándar	0.012
Varianza	0.000127	Varianza	0.000138	Varianza	0.000153
Rango	0.026	Rango	0.025	Rango	0.027
Mínimo	0.781	Mínimo	0.782	Mínimo	0.780
Máximo	0.807	Máximo	0.807	Máximo	0.807

Comparando los datos estadísticos de la tabla anterior podemos observar como en este caso la aproximación del modelo matemático en dos dimensiones representa mejor los datos obtenidos experimentalmente para la concentración, no así en la desviación estándar en el cual la $C_{cal(1dim)}$ es igual a la $C_{cal(2dim)}$ pero no difieren de manera considerable con respecto a los datos de la C_{exp} y los datos de la varianza si se dispersan más los de la $C_{cal(2dim)}$ en comparación con los C_{exp} .

Datos a 400 rpm.

En la Tabla 4.8 se muestra el análisis estadístico de la masa de cristales formados a 400 rpm.

Tabla 4.8 Masa de Cristales Formados a 400 rpm

MCF_{exp}		$MCF_{cal(1dim)}$		$MCF_{cal(2dim)}$	
Media	49.346	Media	48.412	Media	29.917
Error típico	4.269	Error típico	4.082	Error típico	8.579
Mediana	52.956	Mediana	52.407	Mediana	33.770
Desv. estándar	9.546	Desv. estándar	9.127	Desv. estándar	19.184
Varianza	91.119	Varianza	83.296	Varianza	368.030
Rango	23.103	Rango	21.871	Rango	52.030
Mínimo	32.476	Mínimo	32.478	Mínimo	0.018
Máximo	55.579	Máximo	54.349	Máximo	52.048

En la tabla anterior se puede observar que para 400 rpm tanto la media, la desviación estándar y la varianza representan mejor la $MCF_{cal(1dim)}$ a la MCF_{exp} , por lo cual se puede considerar que el modelo matemático en una dimensión tiene una mejor aproximación a los datos experimentales.

En la Tabla 4.9 se muestra el análisis estadístico de la Temperatura a 400 rpm.

Comparando los datos estadísticos de la siguiente tabla se puede observar que la media de la $T_{cal(1dim)}$ se aproxima mejor a la T_{exp} , y que tanto la desviación estándar, como la varianza tienen el mismo valor en los dos modelos matemáticos por lo cual se puede concluir que es mejor el modelo matemático en una dimensión ya que representa mejor los datos experimentales para la temperatura a 400 rpm.

Tabla 4.9 Temperatura 400 rpm

T_{exp}		$T_{cal(1dim)}$		$T_{cal(2dim)}$	
Media	30.896	Media	31.084	Media	31.089
Error típico	0.118	Error típico	0.084	Error típico	0.084
Mediana	30.734	Mediana	31.052	Mediana	31.062
Desv. estándar	0.265	Desv. estándar	0.188	Desv. estándar	0.188
Varianza	0.070	Varianza	0.035	Varianza	0.035
Rango	0.610	Rango	0.465	Rango	0.463
Mínimo	30.734	Mínimo	30.879	Mínimo	30.881
Máximo	31.344	Máximo	31.344	Máximo	31.344

En la Tabla 4.10 se muestra el análisis estadístico de la Concentración a 400 rpm.

Tabla 4.10 Concentración 400 rpm

C_{exp}		$C_{cal(1dim)}$		$C_{cal(2dim)}$	
Media	0.783	Media	0.784	Media	0.783
Error típico	0.002	Error típico	0.002	Error típico	0.002
Mediana	0.781	Mediana	0.782	Mediana	0.781
Desv. estándar	0.005	Desv. estándar	0.005	Desv. estándar	0.005
Varianza	0.000	Varianza	0.000	Varianza	0.000
Rango	0.012	Rango	0.011	Rango	0.011
Mínimo	0.780	Mínimo	0.781	Mínimo	0.780
Máximo	0.792	Máximo	0.792	Máximo	0.792

En la tabla anterior se puede observar por medio de los datos estadísticos que para la concentración la media se aproxima mejor la $C_{cal(2dim)}$ a los C_{exp} , y en los datos de desviación estándar y varianza la aproximación es la misma para los tres valores, pero para este caso se puede concluir que el valor de la concentración se representa mejor mediante el modelo matemático en dos dimensiones.

De las Tablas 4.2-10, se realizó un análisis estadístico de variables utilizadas para la obtención de los parámetros cinéticos, dicho análisis se realizó para masa de cristales formados, temperatura y concentración y se compararon la concentración calculada en una dimensión ($C_{cal(1dim)}$) y la concentración experimental (C_{exp}) con la concentración calculada ($C_{cal(2dim)}$), que es la obtenida del modelo matemático bidimensional.

Ecuación de porcentaje de error

Para la comparación de los datos obtenidos en la estadística descriptiva se aplicó la ecuación de porcentaje (Ec. 4.16) de error en los parámetros de tendencia central.

$$\%error = \left(\frac{V_T - V_E}{V_T} \right) \times 100\% \quad (4.16)$$

Dónde:

V_T = Valor teórico

V_E = Valor experimental

El porcentaje de error es la forma de conocer el porcentaje de error que obtuvimos de nuestros resultados.

El error o porcentaje de error equivale a elegir una probabilidad de aceptar una hipótesis que sea falsa como si fuera verdadera, o la inversa: rechazar a hipótesis verdadera por considerarla falsa [18].

Enseguida se calcula el porcentaje de error, de los datos obtenidos en el análisis estadístico de las variables de masa de cristales formados, temperatura y concentración para los datos de media y desviación estándar (ver Tablas 4.11-4.16).

Masa de cristales formados

Tabla 4.11 Porcentaje de error para la media para la MCF

	MASA DE CRISTALES FORMADOS		
	200 rpm	300 rpm	400 rpm
$media_{cal(1dim)}$	30.088	34.297	48.412
$media_{cal(2dim)}$	21.281	31.607	29.917
$media_{exp}$	33.206	30.864	49.346
$\%error_{cal(2dim)}$	35.912	-2.408	39.373
$\%error_{cal(1dim)}$	9.392	-11.123	1.893

De la Tabla 4.11 se puede observar que en la media de cristales formados a 200 rpm, el modelo matemático en una dimensión representa mejor los datos experimentales debido a que el $\%error_{cal(1dim)} = 9.392$, a 300 rpm el modelo matemático en dos dimensiones tiene una mejor aproximación a los datos experimentales ya que el $\%error_{cal(2dim)} = 2.408$ y a 400 rpm la mejor aproximación es la del modelo matemático en una dimensión obteniendo un $\%error_{cal(1dim)} = 1.893$

Tabla 4.12 Porcentaje de error para la desviación estándar para la MCF

	MASA DE CRISTALES FORMADOS		
	200 rpm	300 rpm	400 rpm
$desvst_{cal(1dim)}$	20.236	22.635	9.127
$desvst_{cal(2dim)}$	24.495	27.203	19.184
$desvst_{exp}$	24.890	24.446	9.546
$\%error_{cal(2dim)}$	1.585	-11.280	-100.973
$\%error_{cal(1dim)}$	18.695	7.408	4.389

En la Tabla 4.12 se observa el porcentaje de error para la desviación estándar de la MCF y se puede observar que a 200 rpm existe una menor dispersión de datos en el modelo matemático en dos dimensiones obteniendo un $\%error_{cal(2dim)} = 1.585$, a la velocidad de agitación de 300 rpm se observa que el modelo que representa mejor los datos experimentales es el de una dimensión obteniendo un $\%error_{cal(1dim)} = 7.408$ y a 400 rpm se observa que hay menos dispersión de datos en el modelo matemático en una dimensión con un $\%error_{cal(1dim)} = 4.389$.

Temperatura

Tabla 4.13 Porcentaje de error para la media para la T

	TEMPERATURA		
	200 rpm	300 rpm	400 rpm
media_{cal(1dim)}	31.124	31.211	31.084
media_{cal(2dim)}	31.095	31.200	31.089
media_{exp}	30.718	30.925	30.896
%error_{cal(2dim)}	-1.226	-0.890	-0.625
%error_{cal(1dim)}	-1.319	-0.925	-0.610

En la Tabla 4.13 podemos observar la media de la temperatura a las tres velocidades de agitación que se manejaron, y observamos como a 200 rpm el modelo matemático en una dimensión tiene una mejor aproximación con un $\%error_{cal(2dim)} = 1.226$, a 300 rpm existe una mejor aproximación del modelo matemático en dos dimensiones con un $\%error_{cal(2dim)} = 0.890$ y en 400 rpm se observa que es mejor el modelo matemático en una dimensión con un $\%error_{cal(1dim)} = 0.610$.

Tabla 4.14 Porcentaje de error para la desviación estándar para la T

	TEMPERATURA		
	200 rpm	300 rpm	400 rpm
desvst_{cal(1dim)}	0.187	0.211	0.188
desvst_{cal(2dim)}	0.187	0.197	0.188
desvst_{exp}	0.441	0.339	0.265
%error_{cal(2dim)}	57.556	41.949	29.187
%error_{cal(1dim)}	57.663	37.805	28.970

En la Figura 4.14 se puede observar el comportamiento de desviación estándar para la temperatura a las tres velocidades de agitación, a 200 rpm la mejor aproximación es la del modelo matemático en dos dimensiones con un $\%error_{cal(2dim)} = 57.556$, a 300 rpm se observa que existe una mejor aproximación con el modelo matemático en una dimensión con un $\%error_{cal(1dim)} = 37.805$, y a 400 rpm también existe una mejor aproximación mediante el modelo matemático en una dimensión con un $\%error_{cal(1dim)} = 28.970$.

Concentración

Tabla 4.15 Porcentaje de error para la media para la C

	CONCENTRACIÓN		
	200 rpm	300 rpm	400 rpm
media _{cal(1dim)}	0.793	0.791	0.784
media _{cal(2dim)}	0.800	0.794	0.783
media _{exp}	0.791	0.792	0.783
%error _{cal(2dim)}	-1.067	-0.248	-0.030
%error _{cal(1dim)}	-0.226	0.184	-0.069

En la Tabla 4.15 se observa el porcentaje de error para la media en la concentración, y se puede observar que a 200 rpm representa mejor los datos experimentales el modelo matemático en una dimensión con un $\%error_{cal(1dim)} = 0.226$, a 300 rpm se puede observar como el modelo matemático en una dimensión representa mejor el modelo matemático en una dimensión con un $\% error_{cal(1dim)} = 0.184$, y a 400 rpm se observa que el modelo matemático en dos dimensiones representa mejor el proceso de cristalización con un $\%error_{cal(2dim)} = 0.030$.

Tabla 4.16 Porcentaje de error para la desviación estándar para la C

	CONCENTRACIÓN		
	200 rpm	300 rpm	400 rpm
desvst _{cal(1dim)}	0.010	0.011	0.005
desvst _{cal(2dim)}	0.008	0.012	0.005
desvst _{exp}	0.013	0.012	0.005
%error _{cal(2dim)}	35.362	4.861	0.738
%error _{cal(1dim)}	19.692	8.935	4.955

En la Figura 4.16 se observa que la desviación estándar para la C a 200 rpm se representa mejor mediante el modelo matemático en una dimensión obteniendo un $\%error_{cal(1dim)} = 19.692$, a 300 rpm se representa mejor mediante el modelo matemático en dos dimensiones con un $\%error_{cal(2dim)} = 4.861$, y a 400 rpm el modelo matemático en dos dimensiones representa mejor los datos experimentales teniendo un $\%error_{cal(2dim)} = 0.738$.

CONCLUSIONES

- Del estudio de la bibliografía se observó que en general se utilizaban modelos matemáticos en una dirección, o añadiendo algún termino adicional, solo algunos proponían un Balance de Población Multidimensional (2 dimensiones), sin ser resuelto matemáticamente, ni desarrollado para el modelo matemático del proceso de cristalización por lo cual se decidió estudiar y desarrollar el balance bidimensional para el proceso.
- Se desarrolló el modelo matemático para cristalización que consta de: Balance de Población, Balance de Masa, Balance de Energía en el Cristalizador, Balance de Energía en la Chaqueta de Enfriamiento y Relaciones Constitutivas (velocidad de nucleación (B^0), velocidad de crecimiento en dos longitudes (G_{L1} y G_{L2}) y velocidad de producción-reducción (α)), con lo cual logramos obtener el modelo matemático, para ser resuelto mediante métodos numéricos y programación.
- Se obtuvieron los parámetros cinéticos para las relaciones constitutivas a 200, 300 y 400rpm, mediante el programa PGI Visual Fortran 2010, para la solución del modelo matemático en dos dimensiones. Se ajusta mejor el de la velocidad de agitación de 300rpm.
- Se calculó el factor de forma (K_v) de cristal del sulfato de amonio y se obtuvo un valor de $K_v=0.89$.
- El modelo matemático propuesto en dos dimensiones reproduce adecuadamente los datos experimentales obtenidos por Salcedo (2000) para el sulfato de amonio, de manera que en la mayoría de las variables se mejoraron como se puede observar en las Figuras 4.15 – 4.35. Las variables utilizadas para comparar dicho comportamiento son masa de cristales formados (MCF), temperatura (T) y concentración (C) y se comparan con los valores de dichas variables obtenidas experimentalmente y las obtenidas mediante los datos calculados con el modelo matemático en una dimensión.
- Los resultados de las simulaciones con el modelo bidimensional reproducen los datos experimentales pero al compararlos con los resultados del modelo en una dimensión, este último se ajusta mejor a los datos experimentales.

RECOMENDACIONES

- Optimizar los 14 parámetros cinéticos mediante algún algoritmo de optimización.
- Realizar trabajo experimental para obtener el valor real de las dos longitudes del cristal (L_1 , L_2), así como la densidad del cristal para cada longitud (n_1 , n_2), obteniendo estos datos mejorara substancialmente los datos obtenidos mediante el modelo propuesto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Gerstlauer, A. Mitrovic, S. Motz, E.-D. Gilles, 2001**, "A population model for crystallization processes using two independent particle properties", Chemical Engineering Science 56, Pág. 2553-2565.
- [2] **C.J. Geankoplis, 1999**, "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias", Tercera Edición, CECSA, Cap. 12.
- [3] **Salcedo E. L.I., 2000**, "Control de Cristalizadores Tipo Batch", Tesis doctorado del IT de Celaya.
- [4] **Barrón F. A.I., 2005**, "Simulación de un Cristalizador Batch por Enfriamiento", Tesis Licenciatura U.M.S.N.H.
- [6] **A. Mersmann, 2001**, "Crystallization Technology Handbook", Segunda Edición, Editorial Marcel Dekker, Capitulo 2, Pág. 13-14.
- [7] **Timonthy Y. Chiu and Panagiotis D. Christofides, 2000**, "Robust Control of Particulate Processes Using Uncertain Population Balances", AIChE Journal, Vol. 46, No. 2 Pág. 266-280.
- [8] **Heiko Briesen, 2006**, "Simulation of Cristal Size and Shape by Means of a Reduced Two-Dimensional Population Balance Model", Chem. Eng. Science, Vol. 61, Pág. 104-112.
- [9] **Daniel Lovera, Carlos Malpartida, 2005**, "Modelación y Simulación de Procesos Metalúrgicos: Flotación, Filtración, Lixiviación y Espesamiento", Revista del Instituto de Investigación FIGMMG, Vol. 8, No.15, Pág.19-24.
- [10] **James Stewart, 2002**, "Calculo de Trascendentes Tempranas", Cuarta Edición, MATH Learning Thomson, Capitulo 1, Pág. 24-25.
- [11] **F. Puel, G. Févotte, J.P. Klein, 2003**, "Simulation and analysis of industrial crystallization processes through multidimensional population balance equations. Par 1: a resolution algorithm based on the method of classes", Chemical Engineering Science 58, Pág. 3715-3727.
- [12] **P.A. Quintana, D.A. Moncada, E. Bolaño, L.I. Salcedo, 2005**, "Evaluación del crecimiento de cristales de azúcar y determinación del factor de forma de área superficial", Revista Mexicana de Ingeniería Química 4, Pág. 123-129.

- [13] **Kelly, F. Y Keng, M.F. , 1975**, "The Sucrose Crystal", Singapur University Press.
- [14] **P.A. Quintana, M.C. Cornejo, E. Villalobos, 2005**, "Métodos Numéricos con aplicaciones en Excel", Ed. Reverte, Capitulo 5, Pág. 203-205.
- [15] **Elwell, D., Scheel, H.J., 1975**, "Crystal Growth from High – Temperature Solution", Academic Press. London.

Paginas Web

- [5] <http://www.astronomia.com/glosario/cristal.htm>
- [16] <http://usuarios.multimania.es/sanplaale/invmercados/EstadisticaConEXCEL1.pdf>
- [17] <http://www.Razones%20trigonómicas.pdf> (15)
- [18] <http://www.mitecnologico.com/Main/ComoEstablecerLowNivelesDeconfianzaYEIPorcentajeDeErrorAdmisibleMuestreoDeTrabajo>
- [19] <http://www.geologia.uson.mx/academicos/palafox/PARTE1DEF.HTM>

APENDICE A

BALANCE DE POBLACIÓN

Los balances que se verán en los Apéndices A, B y C, son los que se usan con el modelo teórico para la cristalización batch en dos dimensiones.

De la ecuación general para balances de población, para dos dimensiones, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(G_{L2}n)}{\partial L_2} + \frac{\partial(G_{L1}n)}{\partial L_1} + n \frac{d(\log V)}{dt} = - \sum_z \frac{n_z Q_z}{V} + B(L) - D(L) \quad (A1)$$

Consideraremos que el volumen de la suspensión en el cristizador batch por enfriamiento es prácticamente constante, por lo tanto:

$$\frac{d(\log V)}{dt} = 0 \quad (A2)$$

Como en sistemas batch no hay entradas ni salidas, la ecuación (A1) se reduce a:

$$\frac{\partial nV}{\partial t} + V \frac{\partial(G_{L1}n)}{\partial L_1} + V \frac{\partial(G_{L2}n)}{\partial L_2} = V(B(L) - D(L)) \quad (A3)$$

Al suponer que el volumen de la suspensión es constante, se puede realizar la definición de una densidad de población N (en número) por unidad de masa del solvente, al multiplicar la ecuación (A3) por $\delta_{sol} \varepsilon$, donde δ_{sol} es la densidad del solvente y $(1 - \varepsilon)$ es la fracción de sólidos en la suspensión y ε es la fracción volumen de solvente, por lo que queda:

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial(G_{L1}N)}{\partial L_1} + \frac{\partial(G_{L2}N)}{\partial L_2} = V(B(L) - D(L)) \quad (A4)$$

Con la condición frontera:

$$N(L_0, t) = \frac{B^0}{G_{L=L_0}} \quad (A5)$$

Donde B^0 es la velocidad de nacimiento de cristales de tamaño cero (L_0) por unidad de volumen. N puede ser definido como:

$$N = n M \quad (A6)$$

Donde M es la masa del solvente. Con la condición inicial:

$$N(L_0, 0) = \text{constante} \quad (A7)$$

Donde la constante es igual a cero si no hay sembrado y si lo hay es diferente de cero. Con esto queda definido el balance de población. Para nuestro caso B(L) se define como:

$$B(L) = B_e + B_c + B_a \quad (A8)$$

La ecuación (A9) es valida para cuando L es mayor que L_0 , y para cuando L es igual a L_0 se tiene que:

$$B(L) = B_{ss} = B(L_0) = B^0 \quad (A9)$$

Donde B_{ss} es el nacimiento o nucleación debido a la sobresaturación, cabe hacer notar que este tipo de nucleación es el mas estudiado, ya que se desprecian los otros términos (B_e , B_c y B_a), definido como $B_{ss} = B^0 \delta(L-L_0)$, donde $\delta(L-L_0)$ es la función delta Dirac (cuando $L=L_0$ vale 1, y cuando $L>L_0$ vale cero). B_e es el nacimiento debido al contacto cristal-impulsor, y B_c es el nacimiento debido al contacto cristal-cristal y B_a es la nucleación debido a la aglomeración.

Para la propiedad de velocidad de crecimiento las ecuaciones correspondientes, serán las siguientes:

$$G_{L1} = k_{g1} S_r^{g1} N_r^{q1} \quad (A10)$$

$$G_{L2} = k_{g2} S_r^{g2} N_r^{q2} \quad (A11)$$

Del balance de masa y utilizando la ecuación (A4):

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(G_{L1}n)}{\partial L_1} + V \frac{\partial(G_{L2}n)}{\partial L_2} = VB^0 + V(B_e + B_c + B_a - D(L)) \quad (A12)$$

Donde:

$$\alpha(L) = B_e + B_c + B_a - D(L) \quad (A13)$$

Por lo tanto sustituyendo la ecuación (A13) en (A12) tenemos:

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(G_{L1}n)}{\partial L_1} + V \frac{\partial(G_{L2}n)}{\partial L_2} = VB^0 + V\alpha(L) \quad (A14)$$

Donde finalmente:

$$B^0 = k_b S_r^b M_T^o N_r^p \quad (A15)$$

$$\alpha(L) = k_a S_r^c M_T^k N_r^d \quad (A16)$$

$$G_{L1} = k_{g1} S_r^{g1} N_r^{h1} \quad (A17)$$

$$G_{L2} = K_{g2} S_r^{g2} N_r^{h2} \quad (A18)$$

$$M_T = \delta_C K_V m_{12}(t) \quad (A19)$$

$$m_{i,j} = \int_0^\infty \int_0^\infty n L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \quad (A20)$$

Donde:

M_T = Densidad de cristales en la suspensión (gr/lt)

$M_{21}(t)$ = Momento 21

n = número de partículas por volumen de suspensión (V)

S_r = Sobresaturación relativa para cristalización = $(C - C_{sat})/C_{sat}$

S_r = Sobresaturación relativa para disolución = C/C_{sat}

N_r = Revoluciones por minuto del agitador

G_{L1}, G_{L2} = Velocidad de crecimiento del cristal en la longitud L_1 o L_2 .

$k_b, k_g, k_a, k_d, b, o, p, m, e, f, g, h, a, c, k, d, \gamma_d, \gamma_g, \phi_d$ y ϕ_g = Parámetros cinéticos

Balance de población

Condición frontera:

$$L = L_0 \rightarrow n(L_0, t) = \frac{B^0}{G|_{L_0}} \quad (A21)$$

Condición inicial:

$$t = 0 \rightarrow n_0(L) = n(L, t) = n(L, 0) = 0 \quad (A22)$$

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(G_{L1}n)}{\partial L_1} + V \frac{\partial(G_{L2}n)}{\partial L_2} = V\alpha(L) \quad (A23)$$

Esta última ecuación válida para cuando L es mayor que L_0 . Para cuando L es igual a L_0 se usa la condición frontera.

APENDICE B

BALANCE DE MASA

El balance de masa para el soluto en un proceso de cristalización es:

$$\frac{dM_S}{dt} = \frac{d(V_L C)}{dt} = - \sum_K \varepsilon_K Q_K C_K - R \quad (B1)$$

Donde:

V_L = Volumen de liquido libre de sólidos

C = Concentración del soluto = M_S/V_L

M_S = Masa del soluto disuelto en el solvente

V = Volumen total de la suspensión

R' = Velocidad global de transferencia de masa entre el soluto y los cristales

ε_K = Fracción del líquido de la corriente $K = (V_L/V)_K$

Q_K = Flujo volumétrico de la corriente $K = (V)_K$ (signo (+) denota salida de flujo)

C_K = Concentración del soluto en la corriente $K = (M_S/V_L)_K$

Usando la definición de ε , la ecuación (B1) se escribe:

$$\frac{d(\varepsilon V C)}{dt} = - \sum_K \varepsilon_K Q_K C_K - R \quad (B2)$$

Para nuestro caso (cristalizador batch) no hay entradas ni salidas, por lo que la ecuación (B2) se reduce a:

$$\frac{d(\varepsilon V C)}{dt} = -R \quad (B3)$$

Para examinar el término R' , consideraremos el balance de población para un cristalizador batch:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(v_x \psi) + \frac{\partial}{\partial y}(v_y \psi) + \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial \varepsilon_i}(v_i \psi) + D - B - B^0 = 0 \quad (B4)$$

Como es un cristalizador batch, no hay entradas ni salidas, por lo tanto se elimina el 4° término de la ecuación (B4) y se multiplica por el volumen:

$$V \frac{\partial \psi}{\partial t} + V \frac{\partial}{\partial x}(v_x \psi) + V \frac{\partial}{\partial y}(v_y \psi) + V(D - B) - V B^0 = 0 \quad (B5)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\begin{aligned} x &= L_1 & \psi &= n \\ y &= L_2 & v_i &= G_{L_1}, G_{L_2} \end{aligned} \quad (B6)$$

Entonces, para dos direcciones:

$$V \frac{\partial n}{\partial t} + V \frac{\partial}{\partial L_1} (G_{L_1} n) + V \frac{\partial}{\partial L_2} (G_{L_2} n) + V(D - B) - VB^0 = 0 \quad (B7)$$

Si el término producción reducción se define mediante:

$$\alpha(L) = B(L) - D(L) \quad (B8)$$

Por lo tanto:

$$V \frac{\partial n}{\partial t} + V \frac{\partial n}{\partial L_1} G_{L_1} + V \frac{\partial n}{\partial L_2} G_{L_2} - V[\alpha(L)] - VB^0 = 0 \quad (B9)$$

Multiplicando la Ec. (B9) por $L_1^i L_2^j$ ($i, j = 1, 2, 3, \dots$) e integrando sobre todas las L:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial(nV)}{\partial t} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 + V \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial(nG_{L_1})}{\partial L_1} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 + V \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial(nG_{L_2})}{\partial L_2} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 = \\ V \int_0^\infty \int_0^\infty B^0 L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 + V \int_0^\infty \int_0^\infty \alpha(L_1, L_2) L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \end{aligned} \quad (B10)$$

Si el momento de distribución, se define como:

$$\mu_{ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty n L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \quad (B11)$$

Sustituyendo la Ec. (B11) en Ec. (B10):

$$\begin{aligned} V \frac{d\mu_{ij}}{dt} + V \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial(G_{L_1} n)}{\partial L_1} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 + V \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial(G_{L_2} n)}{\partial L_2} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 = \\ V \int_0^\infty \int_0^\infty B^0 L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 + V \int_0^\infty \int_0^\infty \alpha(L_1, L_2) L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \end{aligned} \quad (B12)$$

Integrando por partes el 2° término de la ecuación:

$$V \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial(G_{L_1} n)}{\partial L_1} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 = V \int_0^\infty \underbrace{\left(\int_0^\infty \frac{\partial(G_{L_1} n)}{\partial L_1} L_1^i L_2^j dL_1 \right)}_A dL_2 \quad (B12^*)$$

$$A = L_2^j \int_0^\infty \frac{\partial G_{L_1} n}{\partial L_1} L_1^i dL_1 \quad (B13)$$

Integrando por partes:

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (B14)$$

$$u = L_1^i \quad du = i \cdot L_1^{i-1} dL_1 \quad (B15)$$

$$v = G_{L_1} n \quad dv = \frac{d}{dL_1} (G_{L_1} \cdot n) dL_1 \quad (B16)$$

$$= L_2^j \left(\int_0^\infty \frac{d}{dL_1} (G_{L_1} \cdot n) L_1^i dL_1 \right) \quad (B17)$$

$$= L_2^j \left(L_1^i G_{L_1} \cdot n \Big|_0^\infty - i \int_0^\infty G_{L_1} \cdot n L_1^{i-1} dL_1 \right) \quad (B18)$$

Donde el primer término no existe en las condiciones fronteras por la velocidad de crecimiento. Por lo tanto:

$$= -i L_2^j \int_0^\infty G_{L_1} \cdot n L_1^{i-1} dL_1 \quad (B19)$$

Sustituyendo en Ec. (B12*):

$$= -i V \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^{i-1} L_2^j dL_1 dL_2 \quad (B20)$$

Integrando el 3er termino de la Ec. (B12):

$$V \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\partial (G_{L_2} n)}{\partial L_2} L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 = V \int_0^\infty \underbrace{\left(\int_0^\infty \frac{\partial (G_{L_2} n)}{\partial L_2} L_1^i L_2^j dL_2 \right)}_B dL_1 \quad (B20^*)$$

$$B = L_1^i \int_0^\infty \frac{\partial G_{L_2} n}{\partial L_2} L_2^j dL_2 \quad (B21)$$

Integrando por partes:

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (B22)$$

$$\begin{aligned} u &= L_2^j & du &= j \cdot L_2^{j-1} dL_2 \\ v &= G_{L_2} n & dv &= \frac{d}{dL_2} (G_{L_2} \cdot n) dL_2 \end{aligned} \quad (B23)$$

$$= L_1^i \left(\int_0^\infty \frac{d}{dL_2} (G_{L_2} \cdot n) \right) L_2^j dL_2 \quad (B24)$$

$$= L_1^i \left(L_2^j G_{L_2} \cdot n \Big|_0^\infty - j \int_0^\infty G_{L_2} \cdot n L_2^{j-1} dL_2 \right) \quad (B25)$$

$$= -j L_1^i \int_0^\infty G_{L_2} \cdot n L_2^{j-1} dL_2 \quad (B26)$$

Sustituyendo en Ec. (B20*):

$$= -j V \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} \cdot n L_1^i L_2^{j-1} dL_1 dL_2 \quad (B27)$$

Integrando el 1er término del lado derecho de la Ec. (B12):

$$V \int_0^\infty \int_0^\infty B^0 L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \quad (B28)$$

Debido a que B^0 es igual a cero para cualquier valor diferente de 0:

$$C = \int_0^\infty B^0 L_1^i L_2^j dL_1 \quad (B29)$$

$$L_2^j \int_0^\infty B^0 L_1^i L_2^j dL_1 \quad (B30)$$

Integrando con respecto a L_2 :

$$\begin{aligned} V \int_0^\infty B^0 L_1^i L_2^j dL_2 &= V L_1^i \int_0^\infty B^0 L_2^j dL_2 = V L_1^i B^0 L_2^j \\ &= V B^0 L_1^i L_2^j \end{aligned} \quad (B31)$$

Sustituyendo las Ecs. (B13), (B14) y (B15) en la Ec. (B12):

$$\begin{aligned} V \frac{d\mu_{ij}}{dt} &= i V \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^{i-1} L_2^j dL_1 dL_2 + j V \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^i L_2^{j-1} dL_1 dL_2 + V B^0 L_1^i L_2^j \\ &\quad + V \int_0^\infty \int_0^\infty \alpha(L_1, L_2) L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \end{aligned} \quad (B32)$$

Como:

$$\rho_c k_v \mu_{ij} = \frac{M_c}{V} = \text{Masa de Cristales por Volumen de Suspensión} \quad (B33)$$

Despejando:

$$M_c = V \rho_c k_v \mu_{ij} \quad (B34)$$

$$V \mu_{ij} = \frac{M_c}{\rho_c k_v} \quad (B35)$$

Sustituyendo Ec. (B19) en Ec. (B16):

$$\frac{dM_c}{dt} = \rho_c k_v V \left[i \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^{i-1} L_2^j dL_1 dL_2 + j \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^i L_2^{j-1} dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^i L_{20}^j + \int_0^\infty \int_0^\infty \alpha L_1^i L_2^j dL_1 dL_2 \right] \quad (B36)$$

Y para un valor para $i = 1$ $j = 2$ la Ec. (B20), se escribe:

$$\frac{dM_c}{dt} = \rho_c k_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 + \underbrace{\int_0^\infty \int_0^\infty \alpha L_1^1 L_2^2 dL_1 dL_2}_{\text{PRODUCCION DE CRISTALES}} \right] \quad (B37)$$

Los tres primeros términos de la Ec. (B37) están relacionados con la transferencia de masa entre las dos fases (sólido y líquido) y el cuarto a la producción de cristales debido a otros factores. Por lo tanto los tres primeros términos corresponden a la definición de R, esto es:

$$R = \rho_c k_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B38)$$

De la Ec. (B3) y para procesos bath llegamos a la conclusión de que:

$$\frac{d(\varepsilon VC)}{dt} = -R \quad (B39)$$

Sustituyendo la ecuación (B38) en (B39) y dividiendo entre V, obtenemos:

$$\frac{d(\varepsilon C)}{dt} = -\frac{R'}{V} = -\rho_c K_v \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B40)$$

Como:

$$\hat{C} = \varepsilon Ch = \frac{V_L}{V} \frac{M_s}{V_L} \frac{V}{M_{SL}} = \frac{M_s}{M_{SL}} = \frac{\text{Masa soluto}}{\text{Masa solvente}} \quad (B41)$$

Sustituyendo la Ec. (B41) en (B40), llegamos a:

$$\frac{d(\hat{C})}{dt} = -\rho_c K_v h \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B42)$$

$$\text{Con la condición inicial:} \quad t = 0 \quad \rightarrow \quad \hat{C}(0) = \hat{C}_0 \quad (B43)$$

Para unidades de soluto se manejan las siguientes ecuaciones:

$$\varepsilon VC = \frac{V_L}{V} V \frac{M_S}{V_L} = M_S \quad (B44)$$

Con la Ec. (B44) y la (B40) se llega a:

$$\frac{d(\varepsilon VC)}{dt} = -\rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B45)$$

$$\text{Con condición inicial:} \quad t = 0 \quad \rightarrow \quad M_S(0) = M_{S0} \quad \rightarrow \quad C(0) = 0 \quad (B46)$$

Balance de masa

$$R = \rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B47)$$

$$\frac{d(\hat{C})}{dt} = -\rho_c K_v h \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B48)$$

$$\frac{d(\varepsilon VC)}{dt} = -\rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (B49)$$

APENDICE C

BALANCE DE ENERGÍA

Partiendo del balance de energía para un cristalizador, se tiene:

$$\frac{d}{dt}(U + KE + PE) = - \sum_k \rho_k Q_k (U_k^* + KE_k^* + PE_k^*) - H_{ext} + W \quad (C1)$$

Donde U es la energía interna; KE y PE son las energías cinética y potencial respectivamente; Q_k y ρ_k son el flujo volumétrico y la densidad de la corriente k^{th} respectivamente; H_{ext} es el calor neto removido (incorporando efectos del sistema de enfriamiento, pérdidas a los alrededores y entradas de energía por mezclado); W es la velocidad neta de trabajo efectuado en el sistema por el transporte de fluido; el superíndice * denota por unidad de masa. Los términos KE y PE son insignificantes cuando un cambio de temperatura ocurre.

La entalpía es definida como:

$$H = U + PV \quad (C2)$$

Donde P es la presión y V es el volumen. En base por unidad de masa la Ec. (C2) se transforma en la entalpía específica y se escribe:

$$H^* = U^* + \frac{P}{\rho} \quad (C3)$$

Una expresión para el trabajo W esta dado por:

$$W = \sum_k Q_k P_k \quad (C4)$$

Sustituyendo la Ec. (C4) en la Ec. (C1) y haciendo insignificantes los términos KE y PE, se tiene:

$$\frac{dU}{dt} = - \sum_k \rho_k Q_k \left(U_k^* + \frac{P_k}{\rho_k} \right) - H_{ext} \quad (C5)$$

Sustituyendo las Ecs. (C3) y (C4) en Ec. (C5):

$$\frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = - \sum_k \rho_k Q_k H_k^*(T_k) - H_{ext} \quad (C6)$$

El término $d(PV)/dt$ es despreciable para la cristalización por enfriamiento, porque es insignificante para sistemas líquidos, la Ec. (C6) se reduce a:

$$\frac{dH}{dt} = - \sum_k \rho_k Q_k H_k^*(T_k) - H_{\text{ext}} \quad (\text{C7})$$

Para expresar el balance de energía en términos de temperatura, la siguiente expresión puede ser usada para relacionar las entalpías con la temperatura inicial del cristizador:

$$H_k^*(T_k) = H_k^*(T_0) + \int_{T_0}^{T_k} C_{p_k} dT \quad (\text{C8})$$

Donde $H_k^*(T_0)$ es la entalpía específica de la k^{th} corriente evaluada a la temperatura inicial del cristizador. Tomando C_{p_k} independiente de la temperatura (suposición adecuada para rangos de temperatura pequeños) y sustituyendo la Ec. (C7) en la Ec. (C8):

$$\frac{dH}{dt} = - \sum_k \rho_k Q_k H_k^*(T_k - T_0) - \sum_k \rho_k Q_k H_k^*(T) - H_{\text{ext}} \quad (\text{C9})$$

Nótese que H es una función de la composición y temperatura. Usando la definición de capacidad calorífica ($\rho V C_p = \partial H / \partial T$), se tiene que:

$$\frac{dH}{dt} = \rho V C_p \frac{dT}{dt} + \sum_i \bar{H}_i \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{C10})$$

Donde $\bar{H}_i$ es la entalpía molar parcial de i^{th} componente en el cristizador y n_i es el número de moles del i^{th} componente.

Sustituyendo la Ec. (C10) en la Ec. (C9) y simplificando:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = - \sum_k \rho_k Q_k H_k^*(T_k - T_0) - \Delta H_c R - H_{\text{ext}} \quad (\text{C11})$$

Donde R es la velocidad de cristalización y ΔH_c es el cambio de entalpía de cristalización (calor de cristalización), ΔH_c es negativo para cristalizaciones exotérmicas. Esta expresión también requiere de la suposición de que la contribución de la diferencia entre la entalpía molar parcial y una especie dada a una

temperatura dada en dos diferentes mezclas es despreciable con respecto a los otros términos.

Para un cristalizador batch la ecuación (C11) se reduce:

$$\rho V C_P \frac{dT}{dt} = -\Delta H R - H_{ext} \quad (C12)$$

Donde:

H_{ext} = Calor neto removido o adicionado (sistema de enfriamiento, sistema de calentamiento, perdidas por los alrededores y entradas por mezclado (en nuestro caso no hay).

ρ = Densidad de la suspensión.

C_P = Capacidad calorífica de la suspensión.

Para nuestro caso:

$$R = \rho_C K_V V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (C13)$$

$$H_{ext} = U_0 A_0 (T - T_{ag}) \quad (C14)$$

Sustituyendo las Ecs. (C13) y (C14) en Ec. (C12):

$$\rho V C_P \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c \rho_C K_V V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] - U_0 A_0 (T - T_{ag}) \quad (C15)$$

Como la masa de la producción de cristales es muy pequeña en comparación con la masa de la solución saturada (para nuestro caso 3.74% de la masa original de cristales) se considerara que la capacidad calorífica de mezcla es igual a la de la solución saturada:

$$\rho V C_P = (M_{TC} + M_L) * C_P = Mp = M_{T0} C_P \quad (C16)$$

$$Mp = \rho V C_P \quad (C17)$$

$$M_L = M_S + M_{SL} \quad (C18)$$

Donde:

M_{T0} = Masa total inicial (sulfato y agua) = 3580 gr

M_{TC} = Masa total de cristales en la suspensión.

C_P = Capacidad calorífica de la mezcla.

M_L = Masa de la fase liquida libre de sólidos.

M_{SL} = Masa del solvente, constante en nuestro caso.

Sustituyendo la Ec. (C17) en la Ec. (C15), obtenemos:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{\Delta H}{Mp} \rho_c K_v V \left(\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right) - \frac{U_0 A_0}{Mp} (T - T_{ag}) \quad (C20)$$

Con la condición inicial:

$$t = 0 \rightarrow T(0) = T_0 \quad (C21)$$

El peso de cada partícula se relaciona al cubo con la siguiente ecuación:

$$m_p = \rho_c K_v L^3 = \rho_c \frac{1}{6} \pi L^3 \quad (C22)$$

Para una esfera $K_v = 1/6 \pi$, que es el caso del Master Sizer. Si fuera un cubo la partícula sólida el valor de K_v sería de la unidad. Para nuestro caso la forma del cristal es rómbica por lo que K_v cambiaría, pero los datos experimentales están basados en una esfera, así que se usara K_v de una esfera.

Para el balance de energía del fluido dentro de la chaqueta del cristizador y considerando que las propiedades del agua no cambian drásticamente en el rango de temperatura que se maneja de 30 a 40 grados Celsius, tenemos:

$$\rho_a V_a C_{p_a} \frac{dT_a}{dt} = F_a \rho_a C_{p_a} (T_{a0} - Tr) + U_0 A_0 (T - T_a) - U_{0A} A_{0A} (T_a - T_{aire}) \quad (C23)$$

Donde:

ρ_a = Densidad del agua

V_a = Volumen que ocupa la chaqueta de agua = 820 ml

C_{p_a} = Capacidad calorífica del agua

F_a = Flujo del agua que entra a la chaqueta = cte = 7447 ml./min.

T_{a0} = Temperatura del agua al entrar a la chaqueta

T = Temperatura dentro del cristizador

U_{0A} = Coeficiente global de transferencia de calor para el sistema agua-aire

A_{0A} = Área de transferencia para el sistema agua-aire

T_{aire} = Temperatura del aire

Existen dos coeficientes de transferencia de calor en el cristizador, una de ellas es la del cristizador a la chaqueta de enfriamiento y se indica por la siguiente

expresión, U_0A_0 y la segunda es la que se da de la chaqueta de enfriamiento al medio ambiente que consideraremos cero debido a que el sistema se encuentra aislado, en el cual no existe transferencia de calor del cristizador al medio ambiente.

Para el cálculo de los coeficientes globales de transferencia de calor por el área se utilizaron los valores encontrados experimentalmente en este trabajo (Ver Apéndice D):

$$U_0A_0 = 0.0337 \text{ RPM} + 199.58 \quad (\text{C24})$$

Donde:

RPM = Revoluciones por minuto del agitador.

$$U_{0A}A_{0A} = 0.0 \quad (\text{C25})$$

Se utilizara el valor de U_0A_0 para evitar el error al calcular A_0 . Como el valor de la ecuación (C26) es nulo, el último término de la ecuación (C24) se anulara también, quedándonos:

$$\rho_a V_a C p_a \frac{dT_a}{dt} = F_a \rho_a C p_a (T_{a0} - T_a) + U_0A_0(T - T_a) \quad (\text{C26})$$

Con la condición inicial:

$$T_a(0) = T_{a0} \quad (\text{C27})$$

APENDICE D

DATOS Y PROPIEDADES FÍSICAS

D.1 Propiedades físicas

AGUA

Densidad

La siguiente ecuación fue obtenida de datos reportados en la bibliografía (Perry et al, 1992), para el rango de temperaturas de 20 a 50 grados centígrados:

$$\delta_a = -4E - 06 T^2 - 6E - 05 T + 1.001 \quad (D1)$$

Donde:

δ_a = Densidad del agua en gr/cm³

T= Temperatura del agua en °C

Capacidad calorífica

La siguiente ecuación fue obtenida de datos reportados en la bibliografía (Perry et al, 1992), para el rango de 15 a 100 grados centígrados:

$$Cp_a = 7E - 05 T + 0.9989 \quad (D2)$$

Donde:

Cp_a = Capacidad calorífica del agua en cal/gr-°C

T= Temperatura del agua en °C

SOLUCIÓN SATURADA DEL SULFATO DE AMONIO

Capacidad calorífica

La siguiente expresión fue calculada experimentalmente en el laboratorio en este trabajo para el intervalo de temperaturas de 30 a 40 grados centígrados:

$$Cp_{SA} = 3.95 T^{-0.5042} \quad (D3)$$

Dónde:

Cp_{SA} = Capacidad Calorífica de la solución saturada del sulfato de amonio en cal/gr-°C.

T = Temperatura de la solución en °C

Concentración de saturación

El sulfato de amonio que se utilizó inicialmente no fue a nivel reactivo (puro), sino nivel agrícola de la marca AGROGEN con la siguiente composición:

Nitrógeno total -----	21.06%
Azufre -----	24.00%
Fierro -----	00.0005%
Manganeso -----	00.0002%
Cobre -----	< 0.0001%
Zinc -----	< 0.0001%

El sulfato de amonio nivel reactivo contiene de nitrógeno total 21% y de azufre el 24%. Como se puede observar el nivel agrícola es prácticamente el nivel puro. Se hicieron algunas pruebas experimentales para determinar la solubilidad y se comprobó que es ligeramente diferente a la del componente puro, esto se puede deber a los porcentajes de las impurezas.

La siguiente expresión fue calculada experimentalmente en el laboratorio en este trabajo para el intervalo de temperaturas de 30 a 40 grados centígrados:

$$Y_s = 73 + 0.02 T + 0.004 T^2 \quad (D4)$$

$$C_{sat} = \frac{Y_s}{100} \quad (D5)$$

Dónde:

Y_s = Porcentaje de sulfato de amonio disuelto.

C_{sat} = Concentración de saturación en grs. de sulfato/gr. de agua.

T = Temperatura de la solución saturada en °C.

En la parte final de la experimentación surgieron problemas de variabilidad en la DTC con el sulfato de amonio industrial por lo cual se decidió trabajar en esta etapa con sulfato de amonio grado reactivo de la marca Baker. Sus especificaciones ACS son:

- Ensayo ((NH₄)₂SO₄) (por el método del formol) ----- 99.5%
- Materia insoluble ----- 0.005%
- Nitrato (NO₃) ----- 0.001%
- Cloruro (Cl) ----- 2 ppm
- Fosfato (PO₄) ----- 3 ppm
- Arsénico (As) ----- < 0.2 ppm
- Metales pesados (como Pb) ----- < 3 ppm
- Hierro (Fe) ----- < 2 ppm

La solubilidad del componente puro debería de ser igual a la de la ecuación (2.23), pero al obtenerse experimentalmente se vio que es diferente:

$$Y = 0.004 X^2 + 0.02 X + 73.6 \quad (2.26)$$

Donde:

Y = Solubilidad del sulfato de amonio grado reactivo en gr de sulfato/100 gr de agua.

X = Temperatura en °C.

Las curvas de solubilidad de los tres tipos de sulfato de amonio se muestran en la Figura 2.7.

Densidad

La siguiente ecuación fue obtenida mediante datos reportados en la bibliografía (Perry et al, 1992) para el sulfato de amonio disuelto en agua en su punto de saturación, para el rango de 20 a 80 grados centígrados:

$$\rho_{sat} = 5E - 07 T^2 + 5E - 05 T + 1.2425 \quad (D6)$$

Donde:

ρ_{sat} = Densidad de la solución saturada en gr/cm³

T = Temperatura de la solución en °C

SULFATO DE AMONIO SÓLIDO

Capacidad calorífica

El siguiente valor encontrado en la bibliografía (Perry et al, 1992), será utilizado para el rango de 2 a 55 grados centígrados:

$$Cp_s = 0.39 \quad (D7)$$

Donde:

Cp_s = Capacidad calorífica del sulfato sólido en cal/gr-°C.

Densidad

El siguiente valor encontrado en la bibliografía (Perry et al, 1992), será utilizado en el rango de 20 a 40 grados centígrados:

$$\rho_c = 1.769 \quad (D8)$$

Donde ρ_c esta dado en gr/cm³.

Calor de cristalización

El único valor encontrado fue el reportado en la bibliografía (Mersmann, 1995) y será utilizado junto con la ecuación del calor de dilución para encontrar la ecuación del calor de cristalización en el rango de temperatura de 25-40 °C (Ecuación D.9). Para el sulfato de amonio este calor es negativo por ser exotérmico. Los datos fueron tomados tal cual de la literatura ya que no hay temperatura de referencia.

$$\Delta H_c = -0.136T - 7.54 \quad (D9)$$

Donde:

ΔH_c = Calor de cristalización del sulfato en cal/gr.

T = Temperatura en °C.

Otros datos

Flujo máximo del refrigerante

El flujo máximo reportado (Pignat, 1996) para el medio de enfriamiento que pasa por la chaqueta del cristizador es de 15 L./min (250 cm³/seg). Pero el encontrado

experimentalmente en este trabajo a la salida de la chaqueta y el cual representa el flujo en cualquier parte del equipo ya que fue medido mediante un rotámetro, resulto ser de 8.1 L/min antes de colocar un flujómetro, después de la colocación de este equipo el flujo al 100% resulto ser de 7.447 L/min. Si se coloca otro equipo en el proceso este flujo cambiara.

Volumen de la chaqueta del cristizador

El volumen total contenido en la chaqueta del cristizador fue medido experimentalmente en este trabajo y se encontró ser de 915 cm³, pero el volumen real al momento de trabajar fue de 820 ml. Debido a que existe una fracción hueca por la cual no fluye el agua.

Volumen total del cristizador

El volumen máximo según las características físicas del cristizador fue medido experimentalmente en este trabajo y se encontró ser de 3148 cm³. Cabe hacer mención que el volumen del sistema cambiara según la altura del nivel (LN) ver Figura D.1.

Coefficiente global de transferencia de calor

De los datos experimentales se encontró que las pérdidas hacia los alrededores se consideran despreciables, quedando solamente el coeficiente global entre las etapas solución-cristal-agua. También se tomo el valor de UA para evitar errores al calcular el área de transferencia de calor. Se obtuvo la siguiente ecuación, valida entre 200 y 400 rpm a flujo total en la chaqueta:

$$UA = 0.0337 \text{ RPM} + 199.58 \quad (D10)$$

Donde:

U = Coeficiente global de transferencia de calor en cal/°C-min-cm².

A = Área de transferencia de calor en cm².

RPM = Revoluciones por minuto del agitador.

APENDICE E

Datos Experimentales

En este apéndice se muestran los datos iniciales necesarios para que pueda hacerse uso del simulador, fueron tomados de la investigación realizada por Salcedo, 2000. Aclarando que todos los datos que aquí se muestran solamente se pueden utilizar para el sulfato de amonio, en caso de utilizarlo para otra solución necesitaran ser sustituidos.

Será necesario el valor inicial de la distribución de tamaño de cristal (DTC), obtenida experimentalmente, que se muestra a continuación en la Tabla E.1.

Tabla E.1 Distribución de tamaño de cristal

	200rpm	300rpm	400rpm				
n_0	0	0	0	n_{27}	70.397	26.954	820.944
n_1	0	4.143	789.991	n_{28}	55.622	20.723	681.588
n_2	1.106	59.488	4137.28	n_{29}	44.463	16.197	570.028
n_3	18.634	307.437	10585.56	n_{30}	35.267	12.564	475.8
n_4	82.157	706.982	16319.028	n_{31}	27.808	9.71	396.719
n_5	206.097	1206.05	21137.422	n_{32}	22.122	7.602	332.849
n_6	435.951	1602.664	23521.915	n_{33}	17.597	5.954	279.736
n_7	672.925	1812.183	23784.902	n_{34}	13.999	4.666	235.469
n_8	896.646	1844.253	22654.245	n_{35}	11.135	3.66	198.457
n_9	1059.713	1741.245	20675.859	n_{36}	8.848	2.874	167.358
n_{10}	1144.729	1553.229	18276.859	n_{37}	7.007	2.254	141.025
n_{11}	1165.896	1339.231	15896.088	n_{38}	5.589	1.782	119.457
n_{12}	1121.214	1116.026	13554.426	n_{39}	4.46	1.411	101.393
n_{13}	1036.378	911.189	11438.628	n_{40}	3.562	1.118	86.221
n_{14}	928.874	731.63	9577.148	n_{41}	2.832	0.882	73.222
n_{15}	815.331	581.038	7991.837	n_{42}	2.26	0.7	62.31
n_{16}	696.964	456.567	6619.324	n_{43}	1.813	0.559	53.173
n_{17}	588.424	356.543	5477.396	n_{44}	1.457	0.448	45.479
n_{18}	490.578	276.984	4527.727	n_{45}	1.173	0.36	38.99
n_{19}	404.032	214.507	3735.862	n_{46}	0.947	0.29	33.508
n_{20}	330.126	165.514	3082.9	n_{47}	0.767	0.234	28.869
n_{21}	267.814	127.476	2543.946	n_{48}	0.621	0.189	24.877
n_{22}	216.131	98.357	2100.438	n_{49}	0.491	0.149	21.113
n_{23}	173.784	75.959	1736.901	n_{50}	0.405	0.123	18.304
n_{24}	138.801	58.299	1435.941	n_{51}	0.335	0.102	15.91
n_{25}	111.019	45.077	1190.358	n_{52}	0.277	0.084	13.864
n_{26}	88.465	34.808	987.605	n_{53}	0.216	0.066	11.784
				n_{54}	0.175	0.053	10.257

n ₅₅	0.142	0.044	9.007
n ₅₆	0.111	0.034	7.813
n ₅₇	0.082	0.025	6.701
n ₅₈	0.067	0.021	5.938
n ₅₉	0.052	0.016	5.194
n ₆₀	0.045	0.014	4.45
n ₆₁	0.041	0.013	3.977
n ₆₂	0.036	0.011	3.448
n ₆₃	0.031	0.01	3.001
n ₆₄	0.028	0.009	2.705
n ₆₅	0.023	0.007	2.282
n ₆₆	0.02	0.006	2.061
n ₆₇	0.016	0.005	1.802
n ₆₈	0.013	0.004	1.578
n ₆₉	0.011	0.004	1.426
n ₇₀	0.008	0.003	1.213
n ₇₁	0.007	0.002	1.12
n ₇₂	0.005	0.002	0.944
n ₇₃	0.004	0.001	0.873
n ₇₄	0.003	0.001	0.747
n ₇₅	0.003	0.001	0.684
n ₇₆	0.002	0.001	0.593

n ₇₇	0.002	0.001	0.542
n ₇₈	0.001	0	0.473
n ₇₉	0.001	0	0.433
n ₈₀	0.001	0	0.379
n ₈₁	0.001	0	0.349
n ₈₂	0.001	0	0.302
n ₈₃	0.001	0	0.282
n ₈₄	0.001	0	0.238
n ₈₅	0.001	0	0.227
n ₈₆	0	0	0.185
n ₈₇	0	0	0.177
n ₈₈	0	0	0.147
n ₈₉	0	0	0.134
n ₉₀	0	0	0.117
n ₉₁	0	0	0.1
n ₉₂	0	0	0.093
n ₉₃	0	0	0.075
n ₉₄	0	0	0.072
n ₉₅	0	0	0.066
n ₉₆	0	0	0.062
n ₉₇	0	0	0.058
n ₉₈	0	0	0.053

A continuación en la Tabla E.2 se muestran los parámetros de ajuste para las cinéticas de nucleación, crecimiento y producción-reducción.

Tabla E.2 Parámetros de ajuste para las cinéticas para L₁ y L₂

Cinética	Parámetro	Valor de Ajuste		
		200rpm	300rpm	400rpm
B ⁰	k _b	180	184.9787	190.0087
B ⁰	b	0.56	0.389	0.03
B ⁰	o	0.001	0.001	0.001
B ⁰	p	0.05	0.05	0.05
G _{L1}	k _{q1}	0.000909	0.0006	0.00005
G _{L1}	g ₁	2.5	1.865	1.8
G _{L1}	h ₁	1.337293	1.14794	0.7
G _{L2}	k _{q2}	0.000909	0.000791	0.0005
G _{L2}	g ₂	1.5	1.1376	1.2
G _{L2}	h ₂	1.337293	1.14794	1.199973
α	k _a	1	1	1.2

α	c	0.1	0.01	0.001
α	k	1.09	1.089486	0.9
α	d	0.001	0.009	0.01

Enseguida se darán las condiciones iniciales de temperatura en el cristalizador (T), temperatura en el agua de enfriamiento (TAG), temperatura del agua que entra a la chaqueta (TAGI) y concentración de la solución (C).

Tabla E.3 Condiciones iniciales del cristalizador

	200rpm	300rpm	400rpm
T	31.3911708	31.5025193	31.3438172
TAG	30.8237993	30.832343	30.832343
TAGI	30.6753022	30.7217276	30.7339107
C	0.80678451	0.8072485	0.79167861

Tabla E.4 Tamaño de cristales (L_1 , L_2)

	$L_1(\text{cm})$	$L_2(\text{cm})$	L_{20}	0.04201763	0.02213551	L_{41}	0.08454788	0.04454108
L_0	0.00151263	0.00079688	L_{21}	0.04404288	0.02320244	L_{42}	0.08657313	0.04560801
L_1	0.00353788	0.00186381	L_{22}	0.04606813	0.02426938	L_{43}	0.08859838	0.04667494
L_2	0.00556313	0.00293074	L_{23}	0.04809338	0.02533631	L_{44}	0.09062363	0.04774188
L_3	0.00758838	0.00399767	L_{24}	0.05011863	0.02640324	L_{45}	0.09264888	0.04880881
L_4	0.00961363	0.0050646	L_{25}	0.05214388	0.02747017	L_{46}	0.09467413	0.04987574
L_5	0.01163888	0.00613154	L_{26}	0.05416913	0.0285371	L_{47}	0.09669938	0.05094267
L_6	0.01366413	0.00719847	L_{27}	0.05619438	0.02960404	L_{48}	0.09872463	0.0520096
L_7	0.01568938	0.0082654	L_{28}	0.05821963	0.03067097	L_{49}	0.10074988	0.05307654
L_8	0.01771463	0.00933233	L_{29}	0.06024488	0.0317379	L_{50}	0.10277513	0.05414347
L_9	0.01973988	0.01039926	L_{30}	0.06227013	0.03280483	L_{51}	0.10480038	0.0552104
L_{10}	0.02176513	0.01146619	L_{31}	0.06429538	0.03387176	L_{52}	0.10682563	0.05627733
L_{11}	0.02379038	0.01253313	L_{32}	0.06632063	0.03493869	L_{53}	0.10885088	0.05734426
L_{12}	0.02581563	0.01360006	L_{33}	0.06834588	0.03600563	L_{54}	0.11087613	0.05841119
L_{13}	0.02784088	0.01466699	L_{34}	0.07037113	0.03707256	L_{55}	0.11290138	0.05947813
L_{14}	0.02986613	0.01573392	L_{35}	0.07239638	0.03813949	L_{56}	0.11492663	0.06054506
L_{15}	0.03189138	0.01680085	L_{36}	0.07442163	0.03920642	L_{57}	0.11695188	0.06161199
L_{16}	0.03391663	0.01786779	L_{37}	0.07644688	0.04027335	L_{58}	0.11897713	0.06267892
L_{17}	0.03594188	0.01893472	L_{38}	0.07847213	0.04134029	L_{59}	0.12100238	0.06374585
L_{18}	0.03796713	0.02000165	L_{39}	0.08049738	0.04240722	L_{60}	0.12302763	0.06481279
L_{19}	0.03999238	0.02106858	L_{40}	0.08252263	0.04347415	L_{61}	0.12505288	0.06587972

L ₆₂	0.12707813	0.06694665
L ₆₃	0.12910338	0.06801358
L ₆₄	0.13112863	0.06908051
L ₆₅	0.13315388	0.07014744
L ₆₆	0.13517913	0.07121438
L ₆₇	0.13720438	0.07228131
L ₆₈	0.13922963	0.07334824
L ₆₉	0.14125488	0.07441517
L ₇₀	0.14328013	0.0754821
L ₇₁	0.14530538	0.07654904
L ₇₂	0.14733063	0.07761597
L ₇₃	0.14935588	0.0786829
L ₇₄	0.15138113	0.07974983
L ₇₅	0.15340638	0.08081676
L ₇₆	0.15543163	0.0818837
L ₇₇	0.15745688	0.08295063
L ₇₈	0.15948213	0.08401756
L ₇₉	0.16150738	0.08508449
L ₈₀	0.16353263	0.08615142
L ₈₁	0.16555788	0.08721835
L ₈₂	0.16758313	0.08828529
L ₈₃	0.16960838	0.08935222
L ₈₄	0.17163363	0.09041915
L ₈₅	0.17365888	0.09148608
L ₈₆	0.17568413	0.09255301
L ₈₇	0.17770938	0.09361995
L ₈₈	0.17973463	0.09468688
L ₈₉	0.18175988	0.09575381
L ₉₀	0.18378513	0.09682074
L ₉₁	0.18581038	0.09788767
L ₉₂	0.18783563	0.0989546
L ₉₃	0.18986088	0.10002154
L ₉₄	0.19188613	0.10108847
L ₉₅	0.19391138	0.1021554
L ₉₆	0.19593663	0.10322233
L ₉₇	0.19796188	0.10428926
L ₉₈	0.19998713	0.1053562

APENDICE F

FACTOR DE FORMA DEL CRISTAL

En los procesos de cristalización generalmente se requiere que el sistema de producción permita controlar y obtener características específicas del producto cristalino tales como diámetro, desviación estándar, pureza y morfología. Con respecto a esta última, es difícil predecir la forma que un cristal asumirá, pues ésta es determinada por las condiciones del entorno de los cristales y condicionada por factores físicos y químicos. La única característica invariante es el ángulo formado entre dos caras contiguas. Las caras individuales pueden alcanzar velocidades de crecimiento que las diferencian unas de otras, pero la velocidad de crecimiento total representa el índice de crecimiento total de todas las caras [14].

Ley de Steno

Nicolás Steno examinando numerosos especímenes del mismo mineral, encontró que cuando están a la misma temperatura, los ángulos entre las caras de cristales similares permanecen constantes sin tener en cuenta el tamaño o la forma del cristal. Gracias a los rayos X ahora se sabe que esto se debe a la estructura atómica del mineral y demuestra que la estructura permanece dentro de determinados límites o relaciones geométricas. La ley de Steno se llama ley de la Constancia de Ángulos Interfaciales y es tan válida como cualquiera de las leyes de la física y de la química. Debido a esto será posible calcular el factor de forma real de nuestro cristal.

FACTOR DE FORMA DEL CRISTAL

A continuación se calculará el factor de forma real del cristal de sulfato de amonio. Las fotografías de los cristales se tomaron mediante el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5800 LV.

En la Figura F.1 se muestra el Cristal de Sulfato de amonio mediante el cual se va a calcular el factor de forma.

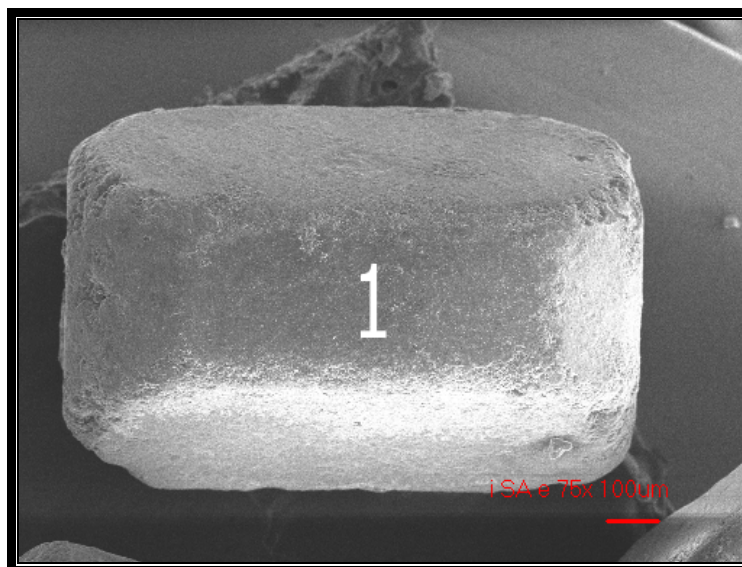


Figura F.1 Cristal de sulfato de amonio 75x 100um

Se calculara la relación que existe entre L_1 y L_2 , mediante el siguiente procedimiento.

En la Figura F.2 se muestra un corte transversal de la Figura F.1.

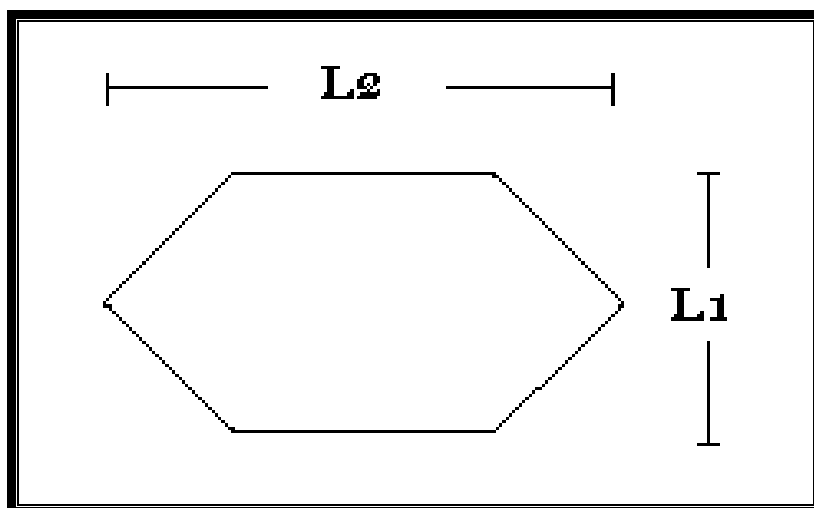


Figura F.2 Corte transversal del cristal

Imagen 1. En la Figura F.3 se muestra la fotografía tomada con el microscopio de barrido de los cristales y con la cual obtenemos los datos de la Tabla F.1.

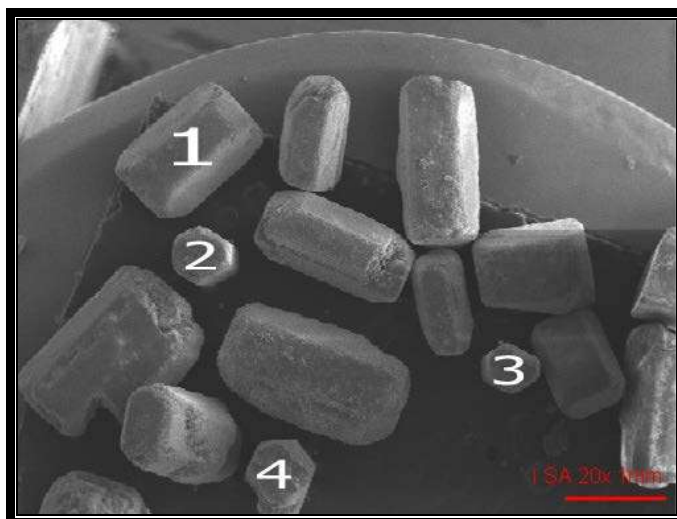


Figura F.3 Cristal de sulfato de amonio iSA 20x 1mm

Tabla F.1 Dimensiones de la Figura F.3

CRISTAL	L_1	L_2	L_1/L_2
1	1.4	1.2	1.1667
2	1.1	1.5	0.7333
3	1.3	2.2	0.5909
4	1.7	2.1	0.8095
			0.8251

Imagen 2. En la Figura F.4 se muestra la fotografía tomada con el microscopio de barrido de los cristales y con la cual obtenemos los datos de la Tabla F.2.

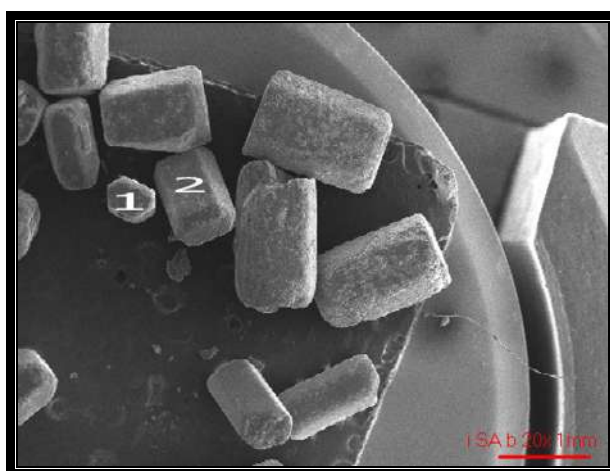


Figura F.4 Cristales de sulfato de amonio iSA b 20x1mm

Tabla F.2 Dimensiones de la Figura F.4

CRISTAL	L_1	L_2	L_1/L_2
1	1	1.4	0.7143
2	0.9	1.9	0.4737
			0.5940

Imagen 3. En la Figura F.1 se muestra la fotografía tomada con el microscopio de barrido de uno de los cristales y con la cual obtenemos los datos de la Tabla F.3.

Tabla F.3 Dimensiones de la Figura F.5

CRISTAL	L_1	L_2	L_1/L_2
1	1.2	1.7	0.7059
			0.7059

En la Tabla F.4 se calcula el promedio de la relación L_1/L_2 , que se obtiene mediante lo datos obtenidos en las Tablas F.1-F.3.

Tabla F.4 Promedio de la Relación L_1/L_2

L_1/L_2
0.8251
0.7143
0.7059
0.7484

Calculando la altura del cristal, que en nuestro caso es la longitud L_1 :

$$L_2 = 6.8cm \quad (F1)$$

Si:

$$\frac{L_1}{L_2} = 0.75 \quad (F2)$$

Despejando:

$$L_1 = 0.75L_2 \quad (F3)$$

Sustituyendo el valor de L_2 en Ec. F3:

$$L_1 = 5.1cm \quad (F4)$$

Si:

$$L_3 = \frac{L_1}{2} \quad (F5)$$

Sustituyendo el valor de L_1 en Ec. F5, obtenemos valor de L_3 :

$$L_3 = 2.55cm \quad (F6)$$

Mediante el teorema de Pitágoras obtenemos el valor de la hipotenusa [17], ver Figura F.5:

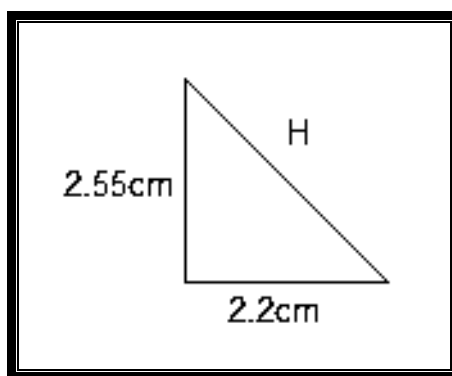


Figura F.5 Sección superior derecha de la Figura F.10

$$c^2 = a^2 + b^2 \quad (F7)$$

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (F8)$$

Sustituyendo valor de a y b en la Ec. F8, obtenemos el valor de la hipotenusa, ver Figura F.6:

$$c = 3.37cm \quad (F9)$$

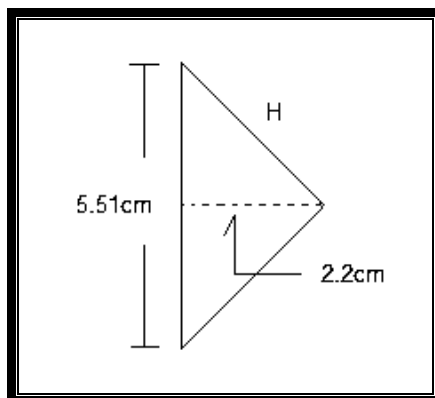


Figura F.6 Sección derecha de la Figura F.10

Calculando las áreas del cristal, ver Figura F.7:

$$A = b \times h \quad (F10)$$

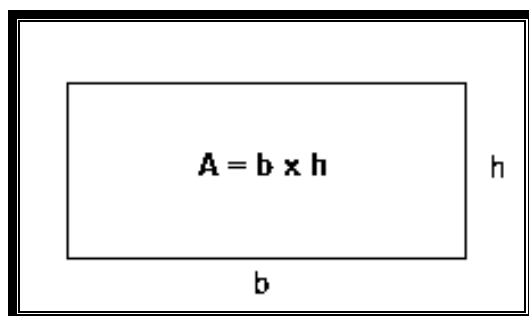


Figura F.7 Área de un rectángulo

Sustituyendo valores en la Ec. F10, obtenemos:

$$A = 46.8 \text{ cm}^2 \quad (F11)$$

En la Figura F.8 se muestra la imagen sólida del sulfato de amonio.

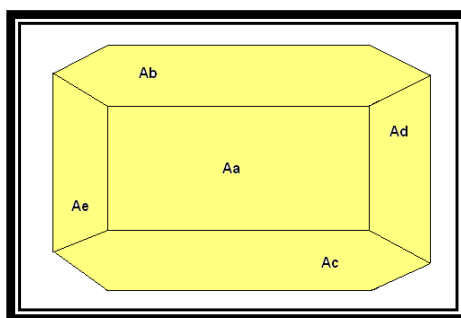


Figura F.8 Imagen sólida del sulfato de amonio

Área de la cara Ac y Ad:

En la Figura F.9 se muestra el corte transversal del cristal de la Figura F.8.

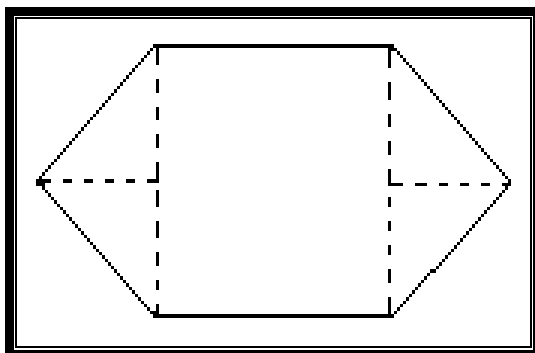


Figura F.9 Corte transversal del cristal seccionado

En la Figura F.10 se muestra la parte superior izquierda de la Figura F.9.

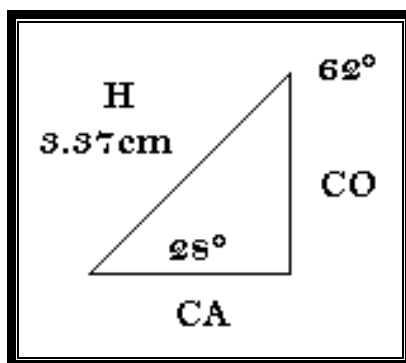


Figura F.10 Sección superior izquierda de la Figura F.9

$$\cos \alpha = \frac{CA}{H} \quad (F12)$$

$$CA = H \cos \alpha \quad (F13)$$

Calculo de CA por medio de la Ec. F13:

$$CA = 2.97 \text{ cm} \quad (F14)$$

Por el teorema de Pitágoras calcularemos el CO:

$$H^2 = CA^2 + CO^2 \quad (F15)$$

$$CO^2 = H^2 - CA^2 \quad (F16)$$

Sustituyendo valores en la Ec. F16, obtenemos:

$$b = 4.5cm \quad (F17)$$

En la Figura F.11 se muestra la sección izquierda de la Figura F.9.

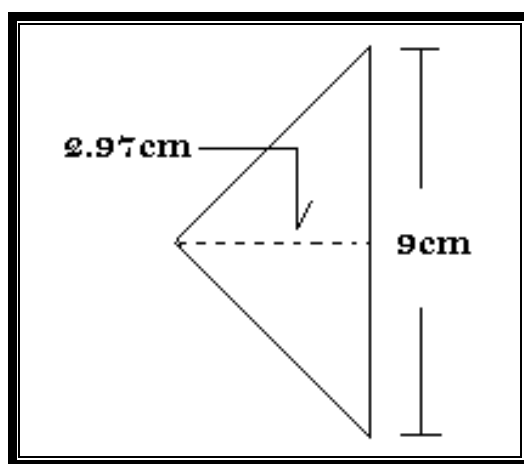


Figura F.11 Sección izquierda de la Figura F.9

Calculando el área del triángulo:

$$A_T = \frac{b \times h}{2} \quad (F18)$$

Calculando el área del triángulo mediante Ec. F18:

$$A_T = 13.39cm^2 \quad (F19)$$

Calculo del área del rectángulo mediante Ec. F10:

$$A = 40.5cm^2 \quad (F20)$$

$$A_{Ac} = A_{Ad} = A + 2(A_T) \quad (F21)$$

$$A_{Ac} = A_{Ad} = 67.28 \text{ cm}^2 \quad (\text{F22})$$

En la Figura F.12 se observa las caras A_e y A_d de la Figura F.8.

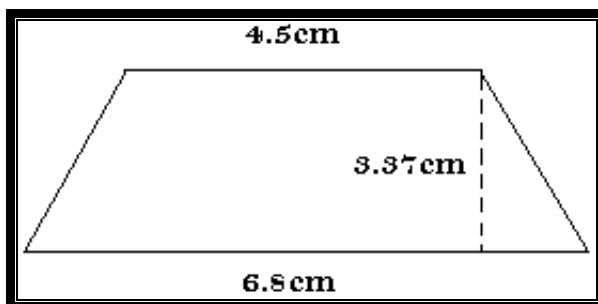


Figura F.12 Sección izquierda y derecha de la Figura F.8

Calculo de la cara A_e y A_d :

$$A_T = \frac{h(B+b)}{2} \quad (\text{F23})$$

Sustituyendo valores en Ec. F23, obtenemos:

$$A_T = 19.04 \text{ cm}^2 \quad (\text{F24})$$

Calculando el área del hexágono (2):

$$A_H = 2(19.04 \text{ cm}^2) \quad (\text{F25})$$

$$A_H = 38.08 \text{ cm}^2 \quad (\text{F26})$$

Calculando el área del cristal:

$$A_c = A_{Aa} + A_{Ae} + A_{Ad} + A_{Ac} + A_{Ab} \quad (\text{F27})$$

$$A_c = 2(A_{Aa} + A_{Ad} + A_{Ac}) \quad (\text{F28})$$

Sustituyendo valores en Ec. F28:

$$A_c = 304.32 \text{ cm}^2 \quad (\text{F29})$$

Calculando el Volumen del Cristal

En la Figura F.13 se observa la parte central del cristal de sulfato de amonio mostrado en la Figura F.8.

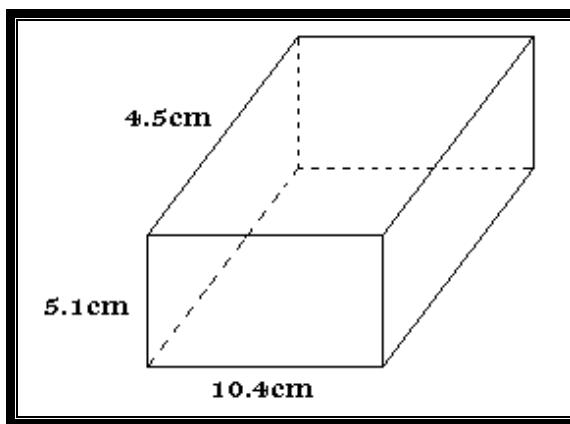


Figura F.13 Parte central del cristal

$$V_p = Ah \quad (F30)$$

Sustituyendo valores en la Ec. F30:

$$V_p = 238.68 \text{ cm}^3 \quad (F31)$$

En la Figura F.14 Se muestra la sección de los costados del cristal de la Figura F.8.

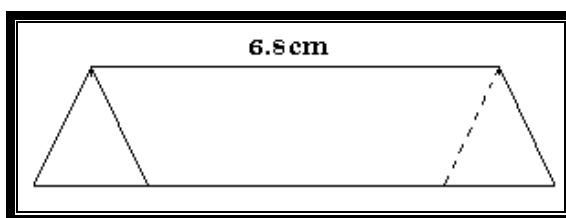


Figura F.14 Sección de los costados del cristal

Volumen del prisma izquierdo y derecho:

$$A_T = \frac{(5.1 \text{ cm})(2.2 \text{ cm})}{2} \quad (F32)$$

$$A_T = 5.61 \text{ cm}^2 \quad (F33)$$

$$V_i = (5.61\text{cm}^2)(6.8\text{cm}) \quad (\text{F34})$$

$$V_i = 38.15\text{cm}^3 \quad (\text{F35})$$

En la Figura F.15 se muestra la sección inferior y superior del cristal.

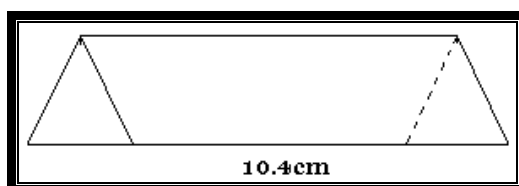


Figura F.15 Sección inferior y superior del cristal

Calculando el volumen del prisma superior e inferior:

$$V_s = Ah \quad (\text{F36})$$

Se calcula V_s mediante Ec. F36:

$$V_s = 139.26\text{cm}^3 \quad (\text{F37})$$

Calculando el volumen del cristal:

$$V_c = V_p + 2V_i \quad 2V_s \quad (\text{F38})$$

Calculando volumen del cristal mediante Ec. F38:

$$V_c = 593.48\text{cm}^3 \quad (\text{F39})$$

Calculando el diámetro equivalente del cristal:

$$D_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6V_c}{\pi}} \quad (\text{F40})$$

En la determinación de la DTC experimental, el analizador de tamaño de partícula MasterSizer S considera que las partículas son de forma esférica y que tienen un volumen equivalente al cristal real. El diámetro de una esfera de volumen

equivalente al volumen del cristal de sulfato puede ser determinado mediante la Ec. F40.

Sustituyendo valores en Ec. F40:

$$D_{eq} = 10.43cm \quad (F41)$$

Calculando área de la esfera de volumen equivalente:

$$A_{eq} = \pi D_{eq}^2 \quad (F42)$$

Sustituyendo valor de diámetro equivalente en la Ec. (42):

$$A_{eq} = 341.53cm^2 \quad (F43)$$

Calculando el factor de forma del cristal:

$$K_A = \frac{A_c}{A_{eq}} \quad (F44)$$

Sustituyendo valores de área equivalente y del cristal en Ec. F44:

$$K_A = 0.89 \quad (F45)$$

Así que en la Ec. F45 obtenemos el valor del factor de forma del cristal de sulfato de amonio.

APENDICE G

Análisis Dimensional del Modelo Teórico

G.1. Balance de población y condición frontera

Para el balance de población, la Ec. G1; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones y su análisis dimensional.

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(G_{L_1})}{\partial L_1} + V \frac{\partial(G_{L_2})}{\partial L_2} = V\alpha(L_1, L_2) \quad (G1)$$

Tabla G1. Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de Población

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
t	Tiempo	min	θ
n	Densidad de población (número)	No. Part./cm ³ licor.cm	$L^{-3} \cdot L^{-1}$
V	Volumen	cm ³	L^3
G_{L_1}, G_{L_2}	Velocidad de crecimiento en L_1 y L_2	cm/min	$L\theta^{-1}$
L_1, L_2	Longitudes del cristal	cm	L
$\alpha(L_1, L_2)$	Velocidad de producción-reducción	No. Part./cm ³ licor.cm.min	$L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1}$

$$\frac{L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^3}{\theta} + \frac{L^3 \cdot L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1}}{L} + \frac{L^3 \cdot L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1}}{L} = L^3 \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1} + L^3 \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1} \quad (G2)$$

$$L^{-1} \cdot \theta^{-1} = L^{-1} \cdot \theta^{-1} \quad (G3)$$

Para la condición frontera, Ec. G4, se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones en la Tabla G2 y su análisis dimensional en la Ec. G6:

$$L = L_0 \rightarrow n(L_0, t) = \frac{B^0}{G|_{L_0}} \quad (G4)$$

Tabla G2. Descripción de variables, unidades y dimensiones para la condición frontera

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
n	Densidad de población (número)	No. Part./cm ³ licor.cm	$L^{-3} \cdot L^{-1}$
B^0	Velocidad de nucleación	No. Part./cm ³ licor.min	$L^{-3} \cdot \theta^{-1}$
G_{L_1}, G_{L_2}	Velocidad de crecimiento en L_1 y L_2	cm/min	$L\theta^{-1}$

$$L^{-3} \cdot L^{-1} = \frac{L^{-3} \cdot \theta^{-1}}{L \cdot \theta^{-1}} \quad (G5)$$

$$L^{-4} = L^{-4} \quad (G6)$$

G.2. Relaciones constitutivas

Velocidad de nucleación

Para la velocidad de nucleación, Ec. G7; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones en la Tabla G3, y su análisis dimensional en la Ec. G9.

$$B^0 = k_b S_r^b M_T^o N_r^p \quad (G7)$$

Tabla G3. Descripción de variables, unidades y dimensiones para la velocidad de nucleación

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
B^0	Velocidad de nucleación	No. Part./cm ³ licor.min	$L^{-3} \cdot \theta^{-1}$
k_b	Constante de la velocidad e nucleación	No. Part./cm ³ .min.(gr/cm ³) ^j .rpm ^p	$L^{-3} \cdot \theta^{-1} \cdot M^{-j} \cdot L^{3j} \cdot \text{rev}^{-p} \cdot \theta^p$
S_r	Sobresaturación relativa	s/u	
M_T	Masa total	gr/cm ³	$M \cdot L^{-3}$
N_r	Velocidad de agitación	rpm	$\text{rev}^p \cdot \theta^{-1}$
b	Exponente de sobresaturación	s/u	
o	Exponente de la masa total	s/u	
p	Exponente de la velocidad de agitación	s/u	

$$L^{-3} \cdot \theta^{-1} = L^{-3} \cdot \theta^{-1} \cdot M^{-j} \cdot L^{3j} \cdot \text{rev}^{-p} \cdot \theta^p \cdot M^j \cdot L^{-3j} \cdot \text{rev}^p \cdot \theta^{-p} \quad (G8)$$

$$L^{-3} \cdot \theta^{-1} = L^{-3} \cdot \theta^{-1} \quad (G9)$$

Velocidad de crecimiento

Para las velocidades de crecimiento, Ec. G10 y G11, se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones en la Tabla G4, y su análisis dimensional en las ecuaciones G12 y G13.

$$G_{L1} = k_{g1} S_r^{g1} N_r^{h1} \quad (G10)$$

$$G_{L2} = k_{g2} S_r^{g2} N_r^{h2} \quad (G11)$$

Tabla G4. Descripción de variables, unidades y dimensiones para la velocidad de crecimiento

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
G_{L1}, G_{L2}	Velocidad de crecimiento en L_1 y L_2	cm/min	$L \cdot \theta^{-1}$
k_{g1}, k_{g2}	Constante de la velocidad de crecimiento	cm/min.(rpm) ^q	$L \cdot \theta^{-1} \text{rev}^{-e} \cdot \theta^q$
S_r	Sobresaturación relativa	s/u	
Nr	Velocidad de agitación	rpm	$\text{rev}^p \cdot \theta^{-1}$
g_1, g_2	Exponente de la sobresaturación	s/u	
h_1, h_2	Exponente de la velocidad de agitación	s/u	

$$L \cdot \theta^{-1} = L \cdot \theta^{-1} \cdot \text{rev}^{-e} \cdot \theta^q \cdot \text{rev}^p \cdot \theta^{-1} \quad (\text{G12})$$

$$L \cdot \theta^{-1} = L \cdot \theta^{-1} \quad (\text{G13})$$

Producción-reducción

Para la velocidad de producción-reducción, Ec. G14 y G15, se presenta el análisis del factor de transformación de malla (FTM), la descripción de variables, unidades, dimensiones Tabla G5, y su análisis dimensional G17 y G18.

$$\alpha(L_1) = k_{a1} S_r^{c1} M_T^{k1} N_r^{d1} \quad (\text{G14})$$

Tabla G5. Descripción de variables, unidades y dimensiones para la velocidad de producción-reducción

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
$\alpha(L_1, L_2)$	Velocidad de producción-reducción en L_1 y L_2	No. Part./cm ³ licor.cm.min	$L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1}$
k_a	Constante de la velocidad de producción-reducción	No. Part./cm ³ licor.cm ² .min.(gr/cm ³) ^k .(rpm) ^r	$L^{-3} \cdot L^{-2} \cdot \theta^{-1} \cdot M^{-k} \cdot L^{3k} \cdot \text{rev}^{-r} \cdot \theta^r$
S_r	Sobresaturación relativa	s/u	
M_T	Masa total	gr/cm ³	$M \cdot L^{-3}$
Nr	Velocidad de agitación	rpm	$\text{rev}^p \cdot \theta^{-1}$
C	Exponente de la sobresaturación	s/u	
K	Exponente de la masa total	s/u	
D	Exponente de la velocidad de agitación	s/u	
ΔL	Espaciado de tamaño de cristal en L_1 y L_2	cm	L
n_i	Densidad de población (número) desde $L=L_i$ hasta L_{i+1}	No. Part./cm ³ licor.cm	$L^{-3} \cdot L^{-1}$
n_T	No. de partículas totales/cm ³ licor.cm.	No. Part./cm ³ licor.cm	$L^{-3} \cdot L^{-1}$

El término de producción-reducción ($\alpha(L)$) es aditivo al término espacial discretizado en el balance de población (ver Ec. G1). Este último término, es independiente del espaciado de tamaño de cristal (ΔL) en una red con un mismo número de mallas de discretización. Es decir, el término espacial discretizado contribuye proporcionalmente al balance de población de acuerdo al ΔL de la malla utilizada. Lo anterior se debe al tipo de discretización utilizada para producir una ecuación de diferencias finitas centrales de cuarto orden. El término de producción-reducción, no tiene su origen en alguna discretización que permita su uso dependiente al ΔL empleado de una malla de discretización a otra. Además, dependiendo de la distribución que presente la densidad de población (número) el término de producción-reducción deberá contribuir proporcionalmente al balance de población. Por lo tanto, se analizó la solución del modelo matemático en función de información experimental para determinar un factor de transformación de malla (FTM). La expresión que permite hacer el término de producción-reducción dependiente del ΔL de la malla utilizada y de la distribución de la densidad de población es:

$$FTM = \Delta L \left(\frac{n_i}{n_T} \right) * 1000 \quad (G15)$$

Donde:

n_i = Densidad de población en (número) desde $L = L_i$ hasta L_{i+1} y n_T y *No. de partículas totales / cm³licor · cm*.

$$L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1} = L^{-3} \cdot L^{-2} \cdot \theta^{-1} \cdot M^{-k} \cdot L^{3k} \cdot rev^{-r} \cdot \theta^r \cdot M \cdot L^{-3} \cdot rev^p \cdot \theta^{-1} \quad (G16)$$

$$L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1} = L^{-3} \cdot L^{-2} \cdot \theta^{-1} \quad (G17)$$

G.3. Balance de masa

Para el balance de masa, la Ec. G19; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones, dimensiones Tabla G6 y su análisis dimensional Ec. G21 y G22.

$$\frac{d(\hat{C})}{dt} = -\rho_c K_v h \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] \quad (G18)$$

Tabla G6. Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de masa

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
C	Concentración del soluto	gr de sulfato/gr de agua	M.M ⁻¹
t	Tiempo	min	θ
ρ _c	Densidad del cristal	gr/cm ³	M.L ⁻³
K _v	Factor de forma del cristal	s/u	
h	Factor de conversión	cm ³ /gr de agua	L ³ .M ⁻¹
G _{L1} , G _{L2}	Velocidad de crecimiento	cm/min	L.θ ⁻¹
n	Densidad de población (número)	No. Part./cm ³ licor.cm	L ⁻³ .L ⁻¹
L ₁ , L ₂	Longitud de cristal	cm	L
B ⁰	Velocidad de nucleación	No. Part./cm ³ .min	L ⁻³ .θ ⁻¹
L ₀	Tamaño característico del núcleo	cm	L

$$\frac{M \cdot M^{-1}}{\theta} = M \cdot L^{-3} \cdot L^3 \cdot M^{-1} \cdot L \cdot \theta^{-1} L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^0 \cdot L^2 \cdot L + L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^1 \cdot L^1 \cdot L + L^{-3} \cdot \theta^{-1} \cdot L^1 L^1 \quad (G19)$$

$$\theta^{-1} = \theta^{-1} \quad (G20)$$

G.4. Balance de energía

La ecuación del balance de energía en el cristalizador, es la siguiente:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c \rho_c K_v V \left[\int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_1} n L_1^0 L_2^2 dL_1 dL_2 + 2 \int_0^\infty \int_0^\infty G_{L_2} n L_1^1 L_2^1 dL_1 dL_2 + B^0 L_{10}^1 L_{20}^2 \right] - U_{G_1} A_{T_1} (T - T_{ag}) \quad (G21)$$

Tabla G7. Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en el interior del cristalizador

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
T	Temperatura del licor	°C	T
t	Tiempo	min	θ
ρ	Densidad del licor	gr/cm ³	M.L ⁻³
V	Volumen	cm ³	L ³
C _p	Capacidad calorífica del licor	Cal/gr °C	F.L.M ⁻¹ .T ⁻¹
ΔH	Entalpía de cristalización del licor	Cal/gr	F.L.M ⁻¹
ρ _c	Densidad del cristal	gr/cm ³	M.L ⁻³
K _v	Factor de forma del cristal	s/u	
G _{L1} , G _{L2}	Velocidad de crecimiento de L ₁ y L ₂	cm/min	L.θ ⁻¹
n	Densidad de población (número)	No. Part./cm ³ licor.cm	L ⁻³ .L ⁻¹
L ₁ , L ₂	Longitud del cristal	cm	L
B ⁰	Velocidad de nucleación	No. Part./cm ³ .min	L ⁻³ .θ ⁻¹
L ₀	Tamaño característico del núcleo	cm	L
U ₀	Coeficiente de calor (licor-vidrio-agua)	Cal/°C.min.cm ²	F.L.T ⁻¹ .θ ⁻¹ .L ⁻²
A ₀	Área total de transferencia para el interior del cristalizador	cm ²	L ²
Tr	Temperatura del agua de enfriamiento en la chaqueta	°C	T

$$M \cdot L^{-3} \cdot L^3 \cdot F.L. \cdot M^{-1} \cdot T^{-1} \left(\frac{T}{\theta} \right) = F.L. \cdot M^{-1} \cdot M \cdot L^{-3} \cdot L^3 \cdot \left[\begin{array}{l} L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^0 \cdot L^2 \cdot L + \\ L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^1 \cdot L^1 \cdot L + L^{-3} \cdot \theta^{-1} \cdot L^1 \cdot L^2 \end{array} \right] - F.L. \cdot T^{-1} \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-2} \cdot L^2 \cdot T \quad (G22)$$

$$F.L. \cdot \theta^{-1} = F.L. \cdot \theta^{-1} \quad (G23)$$

En la Chaqueta de enfriamiento

Para el balance de energía en la chaqueta de enfriamiento, Ec. G25 se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones Tabla G8 y su análisis dimensional Ec. G26 y G27.

$$\rho_{ag} C_{p_{ag}} V_{ag} \frac{d(T_{ag})}{dt} = \rho_{ag} F_{agi} C_{p_{ag}} (T_{agi} - T_{ag}) + U_{G1} A_{T1} (T - T_{ag}) + U_{G2} A_{T2} (T_{amb} - T_{ag}) \quad (G24)$$

Tabla G8. Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en la chaqueta de enfriamiento

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
T_r	Temperatura del agua en la chaqueta	°C	T
t	Tiempo	min	θ
ρ_a	Densidad del agua	gr/cm ³	M.L ⁻³
V_a	Volumen de agua	cm ³	L ³
C_{p_a}	Capacidad calorífica del agua	Cal/gr°C	F.L.M ⁻¹ .T ⁻¹
F_a	Flujo del agua en la entrada de la chaqueta	cm ³ /min	L ³ . θ^{-1}
T_{r0}	Temperatura del agua en la entrada de la chaqueta	°C	T
U_0	Coeficiente de transferencia de calor (licor-vidrio-agua)	Cal/°C.min.cm ²	F.L.T ⁻¹ . θ^{-1} .L ⁻²
A_0	Área total de transferencia para el interior del cristizador	cm ²	L ²
T	Temperatura del licor	°C	T

$$M \cdot L^{-3} \cdot L^3 \cdot F.L. \cdot M^{-1} \cdot T^{-1} \cdot \left(\frac{T}{\theta} \right) = M \cdot L^{-3} \cdot L^3 \cdot \theta^{-1} \cdot F.L. \cdot M^{-1} \cdot T^{-1} \cdot T + F.L. \cdot T^{-1} \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-2} \cdot L^2 \cdot T + F.L. \cdot T^{-1} \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-2} \cdot L^2 \cdot T \quad (G25)$$

$$F.L. \cdot \theta^{-1} = F.L. \cdot \theta^{-1} \quad (G26)$$

APENDICE H

PROGRAMA EN FORTRAN

```

C      *****
C      UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO
C      DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FAC DE ING QUIMICA
C      DR LUIS IGNACIO SALCEDO ESTRADA
!      ING. ALEJANDRA IVETH BARRON FRANCO (ESTUDIANTE DE MAESTRIA EN CIENCIAS EN
ING QUIMICA)
C      *****
C
C      *****
C      PROGRAMA PRINCIPAL CINETICA_VOLUMEN
C      AJUSTE DE LOS EXPONENTES Y CTES. DE LAS
C      CINETICAS DE NUCLEACION, CRECIMIENTO (INDEPENDIENTE DE L)
C      Y PRODUCCION-REDUCCION EN FUNCION DEL BALANCE DE POBLACION EN DOS
DIRECCIONES
!      LA NUCLEACION YA NO EXISTE EN ESTA ETAPA, YA SE HABIA DADO, POR LO QUE NO
VALE CERO
C      DATOS EXPERIMENTALES EN % VOLUMEN Y ESPACIADOS LINEALMENTE
C      *****
C
C..... M o d e l o   N o - L i n e a l
C..... Todas las derivadas son calculadas via diferencias finitas
C..... Este programa usa la Subrutina GREG en nivel 20.(Multirespuesta) (NO SE
USO EN ESTE CASO)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C      Dimensiones de arreglos comunes a Greg
C      NOB = Número total de observaciones (510)
C      NPAR = Número de parámetros (14)
C      NEXP = Numero total de experimentos (5)
C      NCO =      Numero de clases de respuestas observadas (102)
C      NDET = Numero de grupos no correlacionados de resp. observadas (1)
C      MISC = 9+3*NPAR+NCO*(NCO+3) = 10761
C      MDSC = 3+2*NOB+NPAR*(NPAR+7+NOB)+4*NCO*NCO = 50073
C
      PARAMETER (NOB=510,NPAR=14,NCO=102,NEXP=5,NDET=1)
      PARAMETER (MDSC=50073,MISC=10761)
C
      DIMENSION OBS(NCO,NEXP),VAR(NEXP)
      DIMENSION PAR(NPAR),BNDLW(NPAR),BNDUP(NPAR),CHMAX(NPAR),DEL(NPAR)
      DIMENSION DSC(MDSC),ISC(MISC),IOBS(NCO,NEXP),IDET(NDET)
      EXTERNAL MODEL
C
C      Lectura de Datos Experimentales
C      OBS(1,J)  (% Vol) en L0          YVOL(1)
C      OBS(2,J)  (% Vol) en L1          YVOL(2)
C      .....
C      .....
C      OBS(98,J) (% Vol) en L97         YVOL(98)
C      OBS(99,J) (% Vol) en L98         YVOL(99)
C      OBS(100,J) (T) Temp. del cristizador °C          Y(99)
C      OBS(101,J) (Tag) Temp. del agua de enfriamiento °C Y(100)
C      OBS(102,J) (C) Concentracion. gr. de soluto/gr. de solvente Y(101)

```

```

C      VAR(J)      Tiempo de proceso (min) (X)
C
!      no se usan en este programa
      OPEN(1,FILE='DTC1.DAT',STATUS='OLD')
      DO 10 J=1,NEXP
        READ(1,*) VAR(J),OBS(1,J),OBS(2,J),OBS(3,J),OBS(4,J),OBS(5,J),
          *      OBS(6,J),OBS(7,J),OBS(8,J),OBS(9,J),OBS(10,J),OBS(11,J),
          *      OBS(12,J),OBS(13,J),OBS(14,J),OBS(15,J),OBS(16,J),OBS(17,J),
          *      OBS(18,J),OBS(19,J),OBS(20,J),OBS(21,J),OBS(22,J),OBS(23,J),
          *      OBS(24,J),OBS(25,J),OBS(26,J),OBS(27,J),OBS(28,J),OBS(29,J),
          *      OBS(30,J),OBS(31,J),OBS(32,J),OBS(33,J),OBS(34,J),OBS(35,J),
          *      OBS(36,J),OBS(37,J),OBS(38,J),OBS(39,J),OBS(40,J),OBS(41,J),
          *      OBS(42,J),OBS(43,J),OBS(44,J),OBS(45,J),OBS(46,J),OBS(47,J),
          *      OBS(48,J),OBS(49,J),OBS(50,J),OBS(51,J),OBS(52,J),OBS(53,J),
          *      OBS(54,J),OBS(55,J),OBS(56,J),OBS(57,J),OBS(58,J),OBS(59,J),
          *      OBS(60,J),OBS(61,J),OBS(62,J),OBS(63,J),OBS(64,J),OBS(65,J),
          *      OBS(66,J),OBS(67,J),OBS(68,J),OBS(69,J),OBS(70,J),OBS(71,J),
          *      OBS(72,J),OBS(73,J),OBS(74,J),OBS(75,J),OBS(76,J),OBS(77,J),
          *      OBS(78,J),OBS(79,J),OBS(80,J),OBS(81,J),OBS(82,J),OBS(83,J),
          *      OBS(84,J),OBS(85,J),OBS(86,J),OBS(87,J),OBS(88,J),OBS(89,J),
          *      OBS(90,J),OBS(91,J),OBS(92,J),OBS(93,J),OBS(94,J),OBS(95,J),
          *      OBS(96,J),OBS(97,J),OBS(98,J),OBS(99,J)
10     CONTINUE
C
!      no se usan en este programa
      OPEN(2,FILE='TYC.DAT',STATUS='OLD')
      DO 12 J=1,NEXP
        READ(2,*) OBS(100,J),OBS(101,J),OBS(102,J)
12     CONTINUE
C
C      ENTRADA DE VALORES SUPUESTOS, LIMITES Y TOLERANCIAS
!      solamente se usan los valores de la primera fila (supuestos)  PAR(I)
      OPEN(3,FILE='LIMITES.DAT',STATUS='OLD')
      READ(3,*) (PAR(I),I=1,NPAR)
      READ(3,*) (BNDLW(I),I=1,NPAR)
      READ(3,*) (BNDUP(I),I=1,NPAR)
      READ(3,*) (CHMAX(I),I=1,NPAR)
      READ(3,*) (DEL(I),I=1,NPAR)
      READ(3,*) APIV,VPIV,RPTOL,RSTOL,ILISTS,ITMAX,IDIF
C
C      - -      Setting Greg parameters      - -
C
      ISC(1)=1
      ISC(2)=20
      ISC(3)=1
      ISC(4)=ITMAX
      ISC(5)=ILISTS
      ISC(6)=NEXP
      ISC(7)=NDET
      ISC(8)=NCO
      ISC(9)=IDIF
C
C      ENTRADA DE LA ESTRUCTURA DE DATOS
C
      IDET(NDET)=102
      DO 35 I=1,ISC(6)
      DO 36 J=1,IDET(NDET)

```

```

        IOBS(J,I)=1
36    CONTINUE
35    CONTINUE
C    SE SUSPENDE TEMPORALMENTE GREG PARA USAR SOLO EL MODELO
C    CALL GREG(NOB,OBS,NPAR,PAR,BNDLW,BNDUP,CHMAX,
C    A        DEL,MDSC,DSC,MISC,ISC,IOBS,IDET,
C    B        EMOD,VPIV,APIV,RPTOL,RSTOL,MODEL)
!
        CALL MODEL(PAR,F,NOB,NPAR,IDR,DERIV,MINFO)
        OPEN(4,FILE='RESULT.RES',STATUS='OLD')
        DO 20 I=1,NPAR
        WRITE(4,*) PAR(I)
20    CONTINUE
        STOP
        END

C
C    *****
SUBROUTINE MODEL(PAR,F,NOB,NPAR,IDR,DERIV,MINFO)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION PAR(14),F(102,4),AL(98),AM(6)
        DIMENSION Y(102),FN(102),Yv(102),AK1(102),AK2(102),AK3(102)
        DIMENSION YVOL(99),YENT(102)

C
C    SOLUCION DEL SISTEMA DE 101 ECUACIONES DIFERENCIALES ORDINARIAS
C    DE PRIMER ORDEN CON EL METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN
C
C    DESCRIPCION DE VARIABLES:
C
C    (n0) No. de partículas en Lo/cm3 licor.cm          Y0
C    (n1) No. de partículas en L1/cm3 licor.cm          Y(1)
C    .....
C    .....
C    (n97) No. de partículas en L97/cm3 licor.cm        Y(97)
C    (n98) No. de partículas en L98/cm3 licor.cm        Y(98)
C    (T)   Temp. del cristizador °C                     Y(99)
C    (Tag) Temp. del agua de enfriamiento °C            Y(100)
C    (C)   Concentración (gr soluto/gr solvente)        Y(101)
C    VAR (J)   Tiempo de proceso (min)                  (X)
C
C
C    NEC      : NUMERO DE ECUACIONES DEL SISTEMA.
C    X        : VALOR INICIAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE
C    XN       : VALOR FINAL DE LA VARIABLE INDEPENDIENTE
C    H        : PASO DE INTEGRACION
C    Y        : VECTOR DE VALORES DE LAS VARIABLES DEPENDIENTES EN X
C    NPRINT   : CONTROL DE IMPRESION
C              (SE IMPRIME CADA NPRINT ITERACIONES)

C    *****
C    TAMAÑO DE PASO
        NEC=101                                !NUMERO DE ECUACIONES DIFERENCIALES
        X=0.0                                  !TIEMPO INICIAL DE SIMULACION
        Xn=20.0                                !TIEMPO FINAL DE SIMULACION
        N=160.0                                !NUMERO DE DIVISIONES
        Nprint=8                                ! 8 * 0.125 = 1 minuto
C    Nprint=1
        Z=N

```

```

      H=(Xn-X)/Z                                !TAMAÑO DE PASO
C
C *****
C ENTRADA DE LAS CONDICIONES INICIALES (Num/cm3 licor.cm)
C t=30 MIN (Suavisada)
  OPEN(5,FILE='COND_INI.DAT',STATUS='OLD')
  DO J=1,(NEC+1)
    READ(5,*) YENT(J)
  END DO

  CLOSE(5)

C DATOS DE Y
!   Y0=0.0      !condicion frontera
  Y0=YENT(1)
!   Y(102)=Y0
  DO M=2,(NEC+1)
    Y(M-1)=YENT(M)
  END DO

C *****
C TAMAÑO L E INCREMENTO DELTA L DE 15.1262 A 2000 MICRAS (L1 mayor a L2)
  ALI=15.1262626*(1.0/1.0D4)      !LIMITE INFERIOR EN CM DE L1
  BLS=1999.8737*(1.0/1.0D4)      !LIMITE SUPERIOR EN CM DE L1
  ALI2=ALI/1.8982                !LIMITE INFERIOR DE L2
  AL02=ALI2                      !TAMAÑO DE L02 EN CM

C
  NSI=98                          !NUMERO DE SUBINTERVALOS
  DL=(BLS-ALI)/NSI                !DELTA L1 EN CM
  DL2=DL/1.8982                  !DELTA L2 EN CM
  AL0=ALI                        !TAMAÑO DE L0 EN CM
  CONTAL=AL0
  DO M=1,(NEC-3)
    CONTAL=CONTAL+DL
    AL(M)=CONTAL                !TAMAÑO L1 A L98 EN CM
  END DO

C *****
C PERFIL DE TEMPERATURA DE TAGI cte en las simulaciones PERO CAMBIA PARA
CADA RPM
C *****
C PERFIL DE AGITACION (se mantiene cte en la simulación)
C ENTRADA DE Los VALORES
  OPEN(5,FILE='RPM.DAT',STATUS='OLD')
  READ(5,*) ANR,TAGI

  CLOSE(5)

C *****
C MOMENTOS DE DISTRIBUCION A (t=0)
! los momentos que se ocupan son:
! AMOM(0,2) = AM(1)
  I1=0
  J=2
  CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
  AM(1)=AMOM

```

```

!   AMON(1,1) = AM(2)
      I1=1
      J=1
      CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
      AM(2)=AMOM
!   AMON(1,2) = AM(3)
      I1=1
      J=2
      CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
      AM(3)=AMOM
!
!   DO JI=1,6;J=JI-1
!     CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,J,AMOM)
!     AM(JI)=AMOM
!   END DO
C     ESTA PARTE YA NO ES CORRECTA EN DOS DIMENSIONES
C     *****
C     TAMAÑO DE CRISTAL PROMEDIO A (t=0) EN MICRAS
!     TPROM1=(AM(2)/AM(1))*1D4           !D(1,0)
!     TPROM2=(AM(3)/AM(2))*1D4           !D(2,1)
!     TPROM3=(AM(4)/AM(3))*1D4           !D(3,2)
!     TPROM4=(AM(5)/AM(4))*1D4           !D(3,2)
C
C     *****
C     DESVIACION STANDARD DE LAS DISRIBUCIONES A (t=0) EN MICRAS
!     VPROM1=(AM(3)/AM(1))-((AM(2)/AM(1))**2)   !V(1,0)
!     SPROM1=(VPROM1**0.5)*1D4                 !S(1,0)
!     VPROM2=(AM(4)/AM(2))-((AM(3)/AM(2))**2)   !V(2,1)
!     SPROM2=(VPROM2**0.5)*1D4                 !S(2,1)
!     VPROM3=(AM(5)/AM(3))-((AM(4)/AM(3))**2)   !V(3,2)
!     SPROM3=(VPROM3**0.5)*1D4                 !S(3,1)
!     VPROM4=(AM(6)/AM(4))-((AM(5)/AM(4))**2)   !V(4,3)
!     SPROM4=(VPROM4**0.5)*1D4                 !S(4,3)
C
C     *****
C     CALCULO DE LA SOBRESATURACION, VELOCIDADES DE NUCLEACION
C     Y PRODUCCION - REDUCCION A (t=0).
C     CALL CINET1(PAR,ANR,AM,Y,B0,ALFA,SR,AMT)
C
C     MASA DE CRISTALES FORMADOS
C     AMCF1=AMT*2873.42
C
C     *****
C     CALCULO DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO INDEPENDIENTE DE L
C     CALL CINET2(PAR,ANR,SR,G,G2)
C
C     *****
C     TERMINO INTEGRAL PARA LOS BALANCES DE ENERGIA Y(99)
C     Y MASA Y(101) A (t=0)
C     AINT1=AM(1)      !M(0,2)
C     AINT2=AM(2)      !M(1,1)
C
C     *****
C     CONVERSION DE LA DISTRIBUCION NUMERO (No. part. en Lo/cm3 licor.cm)
C     A % VOLUMEN AL TIEMPO (X=X+H)
!   NO SE USA ESTA OCASION
!   CALL CONVER(Y0,Y,AL0,AL,DL,AM,YVOL)

```

```

C
  OPEN(1, FILE='CINETICA.RES', STATUS='OLD')
  OPEN(2, FILE='GENERAL.RES', STATUS='OLD')
C
  *****
C
  TOMA DE MUESTRAS EN (t=0)
    JCM=1
    !CONTADOR PARA LAS MUESTRAS DE t=0 A t=XF
  ! NO SE USARA EN ESTE CASO
  ! DO I=1, (NEC-2)
  !   F(I, JCM)=YVOL(I)
  ! END DO
  ! PARA LOS BALANCES DE MASA Y ENERGIA
  ! DO I=(NEC-1), (NEC+1)
  !   F(I, JCM)=Y(I-1)
  ! END DO
C
  *****
C
  IMPRESION EN PANTALLA EN (t=0)
  WRITE(*,1) X
1  FORMAT(' ***** TIEMPO ***** ', F8.3, ' MIN')
  WRITE(*,2) Y(99)
2  FORMAT(' TEMPERATURA=', F8.4, ' C')
  WRITE(*,3) Y(101)
3  FORMAT(' CONCENTRACION=', F8.4, ' GR/CM3')
  WRITE(*,4) SR
4  FORMAT(' SOBRESATURACION RELATIVA ', E12.4)
  ! YA NO SE USAN ALGUNAS VARIABLES
  ! WRITE(*,5) TPROM1, SPROM1, (AM(1)*1D4)
  !5  FORMAT(' D(1,0)=', F10.4, ' MICRAS S(1,0)=', F10.4, ' MICRAS', F15.4)
  ! WRITE(*,5) AM(1)
5  FORMAT(' MOMENTO (0,2)= ', E15.4)
  ! YA NO SE USAN ALGUNAS VARIABLES
  ! WRITE(*,6) TPROM2, SPROM2, (AM(2)*1D4)
  !6  FORMAT(' D(2,1)=', F10.4, ' MICRAS S(2,1)=', F10.4, ' MICRAS', F15.4)
  ! WRITE(*,6) AM(2)
6  FORMAT(' MOMENTO (1,1)= ', E15.4)
  ! YA NO SE USAN ALGUNAS VARIABLES
  ! WRITE(*,7) TPROM3, SPROM3, (AM(3)*1D4)
  !7  FORMAT(' D(3,2)=', F10.4, ' MICRAS S(3,2)=', F10.4, ' MICRAS', F15.4)
  ! WRITE(*,7) AM(3)
7  FORMAT(' MOMENTO (1,2)= ', E15.4)
  ! WRITE(*,8) TPROM4, SPROM4, (AM(4)*1D4)
  !8  FORMAT(' D(4,3)=', F10.4, ' MICRAS S(4,3)=', F10.4, ' MICRAS', F15.4)
  ! WRITE(*,9) AMT
9  FORMAT(' MASA TOTAL DE SOLIDOS EN SOLUCION (AMT) GR/CM3= ', F10.6)
  ! WRITE(*,10) AMCF1
10  FORMAT(' MASA DE CRIST. FORMADOS (AMCF) GR= ', F10.4)
  ! WRITE(*,11) B0
11  FORMAT(' B0 ', E12.4)
  ! WRITE(*,12) G, G2
12  FORMAT(' GL1= ', E12.4, ' GL2 = ', E12.4)
  ! WRITE(*,13) ALFA
13  FORMAT(' ALFA= ', E12.4)
  ! WRITE(*,14) PAR(1), PAR(2), PAR(3), PAR(4)
14  FORMAT(' PAR(I) NUCLEACION: ', F12.5, F12.5, F12.5, F12.5)
  ! WRITE(*,15) PAR(5), PAR(6), PAR(7)
15  FORMAT(' PAR(I) CRECIMIENTO L1: ', F12.5, F12.5, F12.5)

```

```

      WRITE(*,8) PAR(8),PAR(9),PAR(10)
8      FORMAT(' PAR(I) CRECIMIENTO L2: ',F12.5,F12.5,F12.5)
      WRITE(*,16) PAR(11),PAR(12),PAR(13),PAR(14)
16     FORMAT(' PAR(I) PROD-RED: ',F12.5,F12.5,F12.5,F12.5)
      WRITE(*,17) ANR
17     FORMAT(' AGITACION = ',F10.4,' RPM')
      WRITE(*,*) 'DL = ',DL

C
      WRITE(*,*) 'Y0= ',Y0
      div=B0/G
      WRITE(*,*) 'B0/GL1= ',div
!      PAUSE
C
C      *****
C      IMPRESION EN ARCHIVO CINETICA.RES EN (t=0)
      WRITE(1,1) X
      WRITE(1,2) Y(99)
      WRITE(1,3) Y(101)
      WRITE(1,4) SR
      WRITE(1,5) AM(1)
      WRITE(1,6) AM(2)
      WRITE(1,7) AM(3)
!      WRITE(1,8) TPROM4,SPROM4,AM(4)
      WRITE(1,9) AMT
      WRITE(1,10) AMCF1
      WRITE(1,11) B0
      WRITE(1,12) G,G2
      WRITE(1,13) ALFA
      WRITE(1,14) PAR(1),PAR(2),PAR(3),PAR(4)
      WRITE(1,15) PAR(5),PAR(6),PAR(7)
      WRITE(1,8) PAR(8),PAR(9),PAR(10)
      WRITE(1,16) PAR(11),PAR(12),PAR(13),PAR(14)
      WRITE(1,17) ANR
      WRITE(1,*) 'Y0= ',Y0
      write(1,*) 'B0/GL1= ',div
C
C      *****
C      IMPRESION EN EL ARCHIVO GENERAL.RES EN (t=0)
      WRITE(2,*)
      WRITE(2,18)
18     FORMAT(3X,'X',7X,'B0',10X,'GL1',10X,'GL2',6X,'ALFA',4X,
$'C',8X,'T',8X,'MCF',8X,'SR',8X,'RPM')
      WRITE(2,*)
      WRITE(2,19) X,B0,G,G2,ALFA,Y(101),Y(99),AMCF1,SR,ANR
19     FORMAT(F6.2,E10.4,E11.4,E11.4,F10.4,F10.4,F10.4,F10.4,E11.4,
*      F10.4)
C
C      *****
C      METODO DE RUNGE-KUTTA DE CUARTO ORDEN
C      INCREMENTOS EN EL TIEMPO DE 0.125 MIN.
      Np=0
      DO WHILE (X.LT.Xn)
      DO I=1, NEC
      Yv(I)=Y(I)
      END DO
!      Yv(102)=Y(102)

```

```

!
Xv=X
CALL Funciones(Xv,Yv,Y0,G,DL,PAR,X,TAGI,AL,AL0,ALFA,
1 AINT2,B0,FN,ANR,G2,DL2,AINT1,AL02)
C
DO I=1, NEC
    AK1(I)=FN(I)
    Yv(I)=Y(I)+(H/2.0)*AK1(I)
END DO
! AK1(102)=FN(102)
! Yv(102)=Y(102)+H/2*AK1(102)
!
Xv=X+H/2
Call Funciones(Xv,Yv,Y0,G,DL,PAR,X,TAGI,AL,AL0,ALFA,
1 AINT2,B0,FN,ANR,G2,DL2,AINT1,AL02)
Do I=1, NEC
    AK2(I)=FN(I)
    Yv(I)=Y(I)+(H/2.0)*AK2(I)
End Do
! AK2(102)=FN(102)
! Yv(102)=Y(102)+(H/2.0)*AK2(102)
!
Call Funciones(Xv,Yv,Y0,G,DL,PAR,X,TAGI,AL,AL0,ALFA,
1 AINT2,B0,FN,ANR,G2,DL2,AINT1,AL02)
Do I=1, NEC
    AK3(I)=FN(I)
    Yv(I)=Y(I)+H*AK3(I)
End Do
! AK3(102)=FN(102)
! Yv(102)=Y(102)+H/2*AK3(102)
!
Xv=X+H
Call Funciones(Xv,Yv,Y0,G,DL,PAR,X,TAGI,AL,AL0,ALFA,
1 AINT2,B0,FN,ANR,G2,DL2,AINT1,AL02)
C
C *****
C CALCULO E INCREMENTO DE LOS NUEVOS VALORES DE X y Y.
C Do I=1, NEC
C     Y(I)=Y(I)+(H/6.0)*(AK1(I)+2*AK2(I)+2*AK3(I)+FN(I))
C End Do
C X=X+H
C
C *****
C INCREMENTO DE LA CONDICION FRONTERA
C Y0=B0/G
C
C *****
C PERFIL DE TEMPERATURA DE TAGI
C TAGI=30.72172762 !Se mantiene cte en estos tiempos de
simulación
C
C *****
C PERFIL DE AGITACION
C AQUI SE CAMBIAN LAS RPM SIN CAMBIO (CTE. A 200 RPM)
C ANR=200.0

```

```

C
C *****
C MOMENTOS DE DISTRIBUCION AL TIEMPO (X=X+H) (NO SE USA EN ESTE CASO)
! DO JI=1,6; J=JI-1
! CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
! AM(JI)=AMOM
! END DO
! los momentos que se ocupan son:
! AMOM(0,2) = AM(1)
! I1=0
! J=2
! CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
! AM(1)=AMOM
! AMON(1,1) = AM(2)
! I1=1
! J=1
! CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
! AM(2)=AMOM
! AMON(1,2) = AM(3)
! I1=1
! J=2
! CALL MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
! AM(3)=AMOM
C
C *****
C TAMAÑO DE CRISTAL PROMEDIO AL TIEMPO (X=X+H) EN MICRAS
! YA NO SE USAN EN ESTE CASO
! TPROM1=(AM(2)/AM(1))*1D4 !D(1,0)
! TPROM2=(AM(3)/AM(2))*1D4 !D(2,1)
! TPROM3=(AM(4)/AM(3))*1D4 !D(3,2)
! TPROM4=(AM(5)/AM(4))*1D4 !D(3,2)
C
C *****
C DESVIACION STANDARD DE LAS DISTRIBUCIONES A (X=X+H) EN MICRAS
! NO SE USAN EN ESTE CASO
! VPRM1=(AM(3)/AM(1))-((AM(2)/AM(1))**2) !V(1,0)
C
! SPROM1=(VPRM1**0.5)*1D4 !S(1,0)
! VPRM2=(AM(4)/AM(2))-((AM(3)/AM(2))**2) !V(2,1)
! SPROM2=(VPRM2**0.5)*1D4 !S(2,1)
! VPRM3=(AM(5)/AM(3))-((AM(4)/AM(3))**2) !V(3,2)
! SPROM3=(VPRM3**0.5)*1D4 !S(3,1)
! VPRM4=(AM(6)/AM(4))-((AM(5)/AM(4))**2) !V(4,3)
! SPROM4=(VPRM4**0.5)*1D4 !S(4,3)
C
C *****
C CALCULO DE LA SOBRESATURACION, VELOCIDADES DE NUCLEACION
C Y PRODUCCION - REDUCCION AL TIEMPO (X=X+H)
C CALL CINET1(PAR,ANR,AM,Y,B0,ALFA,SR,AMT)
C
C MASA DE CRISTALES FORMADOS
C AMCF1=AMT*2873.42
C
C *****
C CALCULO DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO INDEPENDIENTE DE L
C AL TIEMPO (X=X+H)
C CALL CINET2(PAR,ANR,SR,G,G2)

```

```

C
C *****
C TERMINO INTEGRAL PARA LOS BALANCES DE ENERGIA Y(99)
C Y MASA Y(101) AL TIEMPO (X=X+H)
  AINT1=AM(1)
  AINT2=AM(2)
C
C *****
C CONVERSION DE LA DISTRIBUCION NUMERO (No. part. en Lo/cm3 licor.cm)
C A % VOLUMEN AL TIEMPO (X=X+H)
! NO SE USA ESTA OCASION
! CALL CONVER(Y0,Y,AL0,AL,DL,AM,YVOL)
C
C *****
C IMPRESION Y TOMA DE MUESTRAS CADA 1 MIN
  Np=Np+1
  If (Np.EQ.Nprint) Then
    JCM=JCM+1
    DO I=1,(NEC-2)
      F(I,JCM)=YVOL(I)
    END DO
    DO I=(NEC-1),(NEC+1)
      F(I,JCM)=Y(I-1)
    END DO
C
C *****
C IMPRESION EN PANTALLA
  WRITE(*,1) X
  WRITE(*,2) Y(99)
  WRITE(*,3) Y(101)
  WRITE(*,4) SR
  WRITE(*,5) AM(1)
  WRITE(*,6) AM(2)
  WRITE(*,7) AM(3)
! WRITE(*,8) TPROM4,SPROM4,AM(4)
  WRITE(*,9) AMT
  WRITE(*,10) AMCF1
  WRITE(*,11) B0
  WRITE(*,12) G,G2
  WRITE(*,13) ALFA
  WRITE(*,14) PAR(1),PAR(2),PAR(3),PAR(4)
  WRITE(*,15) PAR(5),PAR(6),PAR(7)
  WRITE(*,8) PAR(8),PAR(9),PAR(10)
  WRITE(*,16) PAR(11),PAR(12),PAR(13),PAR(14)
  WRITE(*,17) ANR
  WRITE(*,*) 'DL',DL
C
  write(*,*) 'Y0',Y0
  div=B0/G
  write(*,*) 'B0/G',div
C
C *****
C IMPRESION EN ARCHIVO CINETICA.RES
  WRITE(1,1) X
  WRITE(1,2) Y(99)
  WRITE(1,3) Y(101)
  WRITE(1,4) SR

```

```

WRITE(1,5) AM(1)
WRITE(1,6) AM(2)
WRITE(1,7) AM(3)
! WRITE(1,8) TPR0M4,SPR0M4,AM(4)
WRITE(1,9) AMT
WRITE(1,10) AMCF1
WRITE(1,11) B0
WRITE(1,12) G,G2
WRITE(1,13) ALFA
WRITE(1,14) PAR(1),PAR(2),PAR(3),PAR(4)
WRITE(1,15) PAR(5),PAR(6),PAR(7)
WRITE(1,8) PAR(8),PAR(9),PAR(10)
WRITE(1,16) PAR(11),PAR(12),PAR(13),PAR(14)
WRITE(1,17) ANR
write(1,*) 'Y0',Y0
div=B0/G
write(1,*) 'B0/G',div
  WRITE(1,*) 'SE IMPRIMIRAN LOS VALORES DE n1 A n98 Y T TAGUA C'
  DO I=1,NEC
    WRITE(1,*)Y(I)
  END DO

C *****
C IMPRESION EN EL ARCHIVO GENERAL.RES
C WRITE(2,19) X,B0,G,G2,ALFA,Y(101),Y(99),AMCF1,SR,ANR
C
C   Np=0
C   End If
C
C End Do
C END
C *****
C *****
C SUBROUTINE MOMENTO(NSI,ALI,BLS,AL0,AL,Y0,Y,I1,J,AMOM)
C IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
C DIMENSION AL(98),Y(102),YINT(99),ALINT(99),ALINT2(99)
C
C DATOS DE Y
C YINT(1)=Y0
C DO M=2,99
C   YINT(M)=Y(M-1)
C END DO
C
C DATOS DE L1 lado mas grande
C ALINT(1)=AL0
C DO M=2,99
C   ALINT(M)=AL(M-1)
C END DO
! RELACION DE L1/L2
! YL12=1.8982
! CALCULO DE L2, lado mas pequeño
! DO M=1,99
!   ALINT2(M)=ALINT(M)/YL12
! END DO
C
C INTEGRACION UTILIZANDO SIMPSON MULTIVARIABLE 1/3 COMPUESTO PARA

```

```

C      98 SUBINTERVALOS
      XSIM=ALI
      S1=0.0
      S2=0.0
      K=0.0
      KCONT=1
      HSIM=(BLS-ALI)/NSI
!      PASO DE INTEGRACION POR EL LADO L2
      HSIM2=HSIM/YL12
C      SE USA UN CICLO ITERATIVO PARA EVALUAR LA FUNCION EN
C      LOS PUNTOS INTERMEDIOS.
      DO I=1, NSI/2-1
        XSIM=XSIM+HSIM
!      puntos impares
        K=K+KCONT
        S1=S1+FM3(K+1, YINT, ALINT, ALINT2, I1, J)
        XSIM=XSIM+HSIM
!      puntos pares
        K=K+KCONT
        S2=S2+FM3(K+1, YINT, ALINT, ALINT2, I1, J)
      End DO
      XSIM=XSIM+HSIM
      K=K+KCONT
      S1=S1+FM3(K+1, YINT, ALINT, ALINT2, I1, J)
      AREA1=0.0
      AREA1=FM3(1, YINT, ALINT, ALINT2, I1, J)+16.0*S1+4.0*S2
      AREA1=AREA1+FM3(K+2, YINT, ALINT, ALINT2, I1, J)
      AREA=AREA1*HSIM*HSIM2/9.0
C
      AMOM=AREA
      RETURN
      END
C
C      FUNCION A INTEGRAR PARA LOS MOMENTOS
C      *****
      FUNCTION FM3(K, YINT, ALINT, ALINT2, I1, J)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
      DIMENSION YINT(99), ALINT(99), ALINT2(99)
      FM3=YINT(K)*((ALINT(K))**I1)*((ALINT2(K))**J)
      RETURN
      END
C
C      *****
C      *****
C      SUBROUTINE CINET1(PAR, ANR, AM, Y, B0, ALFA, SR, AMT)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z)
      DIMENSION PAR(14), Y(102), AM(5)
C
      T=Y(99)
      C=Y(101)
      DENSC=1.769
!      ANTERIORMENTE ASI      AKV=3.1416/6.0
      AKV=0.89
C
C      CONCENTRACION DE SATURACION
      CSAT=(73.6+0.02*T+0.004*T*T)/100.0
C

```

```

C      SOBRESATURACION RELATIVA
      SR=(C-CSAT)/CSAT
!      WRITE(*,*) 'CSAT= ',CSAT
C
C      MASA TOTAL DE SOLIDOS POR VOLUMEN DE LICOR
      AMT=DENSC*AKV*AM(3)      ! M(1,2)= AM(3)
C
C      MASA DE CRISTALES FORMADOS
      AMCF=AMT*2873.42
C
C      VELOCIDAD DE NUCLEACION
      B0=PAR(1)*(SR**PAR(2))*(AMT**PAR(3))*(ANR**PAR(4))
C
C      VELOCIDAD DE PRODUCCION-REDUCCION
      ALFA=PAR(11)*(SR**PAR(12))*(AMT**PAR(13))*(ANR**PAR(14))
      RETURN
      END
C
C      *****
C      *****
C      SUBROUTINE CINET2(PAR,ANR,SR,G,G2)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION PAR(14)
C
C      VELOCIDAD DE CRECIMIENTO INDEPENDIENTE DEL TAMAÑO L
      G=PAR(5)*(SR**PAR(6))*(ANR**PAR(7))
      G2=PAR(8)*(SR**PAR(9))*(ANR**PAR(10))
C
      RETURN
      END
C
C      *****
C      *****
C      SUBROUTINE DE FUNCIONES
      SUBROUTINE Funciones(Xv,Y,Y0,G,DL,PAR,X,TAGI,AL,AL0,ALFA,
1      AINT2,B0,FN,ANR,G2,DL2,AINT1,AL02)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      Dimension Y(102),PAR(14),AL(98),FN(102)
C
C      *****
C      FACTOR DE TRANSFORMACION DE MALLA PARA ALFA
C      DL*((DABS(Y(I)/YT)**DL)*1000.0
      YT=0.0
      DO I=1,98
      YT=YT+Y(I)
      END DO
!      n0 ES Y(102)
      YT=YT+Y0
!      YT=YT+Y(102)
!      calcularemos n0 con la ecuacion diferencial
!      FN(102)=- (G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(-(22.0*Y0)+(36.0*Y(1))
!      *      -(18.0*Y(2))+(4.0*Y(3)))+(ALFA*DL*(Y(102)/YT)*1000.0)
C      PAUSE1
      FN(1)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(-(4.0*Y0)-(6.0*Y(1))
      *      +(12.0*Y(2))-(2.0*Y(3)))+(ALFA*DL*ABS(Y(1)/YT)*1000.0)
!      sin FTM:
!      FN(1)=- (G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(-(4.0*Y0)-(6.0*Y(1))

```

```

!      *      +(12.0*Y(2))-(2.0*Y(3)))+ALFA
C      PAUSE2
      FN(2)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(Y0-8.0*Y(1)+8.0*Y(3)-Y(4))
      *      +(ALFA*DL*ABS(Y(2)/YT)*1000.0)
!      sin FTM
!      FN(2)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(Y0-8.0*Y(1)+8.0*Y(3)-Y(4))
!      *      +ALFA
C      PAUSE
C      *****
C      FUNCIONES DE LA 3 A LA 96
      DO I=3,96
      FN(I)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(Y(I-2)-8.0*Y(I-1)
      *      +8.0*Y(I+1)-Y(I+2))+(ALFA*DL*ABS(Y(I)/YT)*1000.0)
      END DO
!      sin FTM
!      DO I=3,96
!      FN(I)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(Y(I-2)-8.0*Y(I-1)
!      *      +8.0*Y(I+1)-Y(I+2))+ALFA
!      END DO
C
      FN(97)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(4.0*Y(98)+6.0*Y(97)
      *      -12.0*Y(96)+(2.0*Y(95)))+(ALFA*DL*ABS(Y(97)/YT)*1000.0)
!      sin FTM
!      FN(97)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(4.0*Y(98)+6.0*Y(97)
!      *      -12.0*Y(96)+(2.0*Y(95)))+ALFA
C
      FN(98)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(22.0*Y(98)-36.0*Y(97)
      *      +18.0*Y(96)-4.0*Y(95))+(ALFA*DL*ABS(Y(98)/YT)*1000.0)
!      sin FTM
!      FN(98)=-(G/(12.0*DL)+G2/(12.0*DL2))*(22.0*Y(98)-36.0*Y(97)
!      *      +18.0*Y(96)-4.0*Y(95))+ALFA
C
C      *****
C      Funcion Y(99) (T)
      T=Y(99)
      TAG=Y(100)
      TI=40.0
C      ANR=200.0
      UA1=0.0337*ANR+199.58
      AMAGUA=1980.0
      CP=3.95*(T**(-0.5042))
      DENS=1.769
      AKV=0.89
      VP=2873.42
C
C      CALOR DE CRISTALIZACION POR MASA (Cal/gr)
      DHC=-0.136*T-7.54
C
C      MASA TOTAL (DENS*VOL) DEL SISTEMA
      AMT=1600.0+AMAGUA
C
C      Ecuacion diferencial (Balance de Energia en el cristalizador)
      FN(99)=(-(DHC*DENS*AKV*VP*((G*AIN1)+(2.0*G2*AIN2)
      *      +(B0*(AL0**1)*(AL02**2))))-(UA1*(T-TAG)))/(CP*AMT)
C
C      *****
C      Funcion Y(100) (TAG)

```

```

      T=Y(99)
      TAG=Y(100)
      FAGI=7447.0
      TAMB=25.64
C      ANR=200.0
      UA1=0.0337*ANR+199.58
      UA2=0.0
      CPAG=0.00007*T+0.9989
      VAG=820.0
      DENSAG=-0.000004*T*T-0.00006*T+1.001
C
C
C      ECUACION DIFERENCIAL(Balance de energia en la chaqueta)
      FN(100)=((FAGI/VAG)*(TAGI-TAG))+
A          ((UA1*(T-TAG))/(VAG*DENSAG*CPAG))+
B          ((UA2*(TAMB-TAG))/(VAG*DENSAG*CPAG))
C
C      *****
C      Funcion Y(101) (C)
      DENSC=1.769
      AKV= 0.89
      VP=2873.42
      AMAGUA=1980.0
C
C      FACTOR DE CONVERSION H (VOL. SLURRY/MASA DE SOLVENTE)
      FCH=VP/AMAGUA
C
C      Ecuacion diferencial (Balance de masa)
      FN(101)=- (DENSC*AKV*FCH*((G* AINT1)+(2.0*G2* AINT2)
*          +(B0*(AL0**1)*(AL02**2))))
C
      Return
      End
C
C      *****
C      ***** ESTA PARTE NO SE USARA AQUI
C      SUBROUTINE DE CONVERSION DE NUMERO A % VOLUMEN
!      SUBROUTINE CONVER(Y0,Y,AL0,AL,DL,AM,YVOL)
!      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
!      DIMENSION Y(101),AL(98),YCM(99),DI(99),AM(5),YNUM2(99)
!      DIMENSION YNUM(99), YVOL(99)
C
C      DATOS DE Y
!      YCM(1)=Y0
!      DO M=2,99
!      YCM(M)=Y(M-1)
!      END DO
C
C      DATOS DE L
!      DI(1)=AL0
!      DO M=2,99
!      DI(M)=AL(M-1)
!      END DO
C
C      CONVERSION DE NUM/CM3 DE LICOR.CM      A      NUM/CM3 DE LICOR
!      DO I=1,99
!      YNUM2(I)=YCM(I)*DL

```

```

!      END DO
C
C      CONVERSION DE NUM/CM3 DE LICOR  A  % NUMERO
!      IF(AM(1)==0.0) THEN
!      DO J=1,99
!      YVOL(J)=0.0
!      END DO
!      ELSE
!      DO J=1,99
!      YNUM(J)=100.0*YNUM2(J)/AM(1)
!      END DO
C
C      CONVERSION DE % NUMERO  A  % VOLUMEN
!      SUMA=0.0
!      DO K=1,99
!      SUMA=SUMA+(YNUM(K)*(DI(K)*DI(K)*DI(K)))
!      END DO
!      DO L=1,99
!      YVOL(L)=(100.0*YNUM(L)*(DI(L)*DI(L)*DI(L)))/SUMA
!      END DO
!      END IF
!
!      RETURN
!      END

```