



ANÁLISIS COMPARATIVO DE ECUACIONES CINÉTICAS TIPO LEY DE POTENCIA Y DIFUSIÓN-INTEGRACIÓN EN LA CRISTALIZACIÓN POR ENFRIAMIENTO DE AZÚCAR DE CAÑA

COMPARATIVE ANALYSIS OF POWER LAW TYPE AND DIFFUSION-INTEGRATION KINETIC EQUATIONS IN BATCH COOLING OF SUGAR CANE

P. A. Quintana-Hernández^{1*}, B. Uribe-Martínez¹, V. Rico-Ramírez¹ y E. Bolaños-Reynoso²

¹Instituto Tecnológico de Celaya, Dpto. de Ingeniería Química.

Av. Tecnológico y Antonio García Cubas s/n, 38010 Celaya, Gto., México.

²División de Estudios de Posgrado, Instituto Tecnológico de Orizaba, Orizaba Ver., México.

Recibido 30 de Agosto 2007; Aceptado 24 de Abril 2008

Resumen

En este trabajo se analiza el proceso de cristalización por enfriamiento de azúcar de caña. Los resultados de simulaciones obtenidas con diferentes tipos de ecuaciones cinéticas (tipo ley de potencia, TLP y ecuaciones de difusión-integración, EDI) son comparados contra resultados experimentales. El proceso de cristalización es modelado con un conjunto de ecuaciones algebraico-integro-diferenciales que representan los balances de masa, energía y población y es resuelto usando el método de líneas. Los resultados muestran que cuando se usan ecuaciones TLP los valores generados para las variables de estado son más cercanos a los valores experimentales que cuando se emplean EDI. Además, se observa que para emplear EDI es necesario incluir parámetros que varíen de acuerdo a las condiciones del proceso.

Palabras clave: azúcar de caña, modelos de cristalización, simulación.

Abstract

In this work, the sugar cane cooling crystallization process is analyzed. Simulation results obtained with different kinetic equations (power-law type, PLT and diffusion-integration equations, DIE) are compared against experimental results. The crystallization process is modeled by a set of algebraic-integral-differential equations that represent the mass, energy and population balances; and it is solved using the method of lines. The results show that PLT equations generate values for the state variables that are closer to experimental information than results obtained with DIE. Further, it is clear that DIE equations require parameters that change according to process conditions.

Keywords: sugar cane, crystallization model, simulation.

1. Introducción

La cristalización es un proceso de separación mediante el cual una sustancia o varias pasan de un estado líquido o gaseoso a una fase sólida cristalina. La principal ventaja de este proceso es la capacidad de alcanzar purificaciones altas en una sola etapa (hasta 99% de pureza). Algunas de las aplicaciones exigen obtener materiales de tamaños y formas específicas, como es el caso de cristales individuales largos y perfectos usados en instrumento ópticos y electrónicos; de la misma forma se requiere producir sólidos con propiedades específicas en el caso de metales, polímeros, etc. Es por esto que este proceso se utiliza cada vez más en industrias como la farmacéutica, agroquímica, de pigmentos,

catalizadores, proteínas, productos alimenticios y va aumentando en la bioquímica y electroquímica.

A todas las industrias les interesa mantener la calidad del producto. En el caso de producción de cristales, su calidad se define a través de diversas propiedades entre las cuales está la distribución del tamaño de los cristales (DTC). Esta característica es muy importante en el proceso industrial ya que dependiendo de este parámetro será el manejo que pueda tener el producto y su aplicación final. Además, esto puede permitir que los procesos de manufactura sean más funcionales y robustos.

La DTC del producto obtenido en un cristizador depende principalmente de la velocidad de nucleación y crecimiento, en donde ambos fenómenos compiten en la transferencia de masa

* Autor para la correspondencia. E-mail: pedro@iqcelaya.itc.mx
Tel. (461)6117802

desde la fase de la solución a la fase sólida (Miller, 1993). A su vez, las cinéticas de nucleación y crecimiento dependen fuertemente de la velocidad de enfriamiento, sobresaturación, agitación y magnitud del ancho de la zona meta estable. En la literatura han aparecido trabajos en donde se emplean ecuaciones cinéticas del tipo ley de potencia (empíricas) y otros en donde se proponen ecuaciones del tipo difusión-convección-integración (teóricas). Las ecuaciones teóricas tienen la ventaja de estar expresadas solo en función de las propiedades del sistema, lo que permite aplicarlas de manera más

general; pero con la desventaja de que se requiere un conocimiento preciso de las propiedades, que en muchos casos resulta difícil evaluar. Por otra parte, las ecuaciones tipo ley de potencia tienen la desventaja de requerir de experimentación previa para evaluar los parámetros de ajuste, pero son normalmente robustas dentro del intervalo de experimentación. En la Tabla 1 se presentan algunas ecuaciones tipo ley de potencia reportadas en la literatura y en la Tabla 2 algunas ecuaciones de tipo difusión-convección-integración.

Tabla 1. Ecuaciones empíricas para los mecanismos de nucleación y crecimiento.

NUCLEACIÓN		CRECIMIENTO		REFERENCIA
$B^0 = K_b S^b$	(1)	$G = K_g S^g$	(2)	Cuéllar (1994)
$B^0 = K_b S^b M_T^j N_r^p$	(3)	$G = K_g S^g N_r^h$	(4)	Qiu y Rasmuson (1994)
$B^0 = K_b \exp(E_b / T) S_r^b \mu_k^j$	(5)	$G = K_g \exp(-E_g / T) S_r^g$	(6)	Miller (1993)
$B^0 = K_b \Delta C^b$	(7)	$G = K_g \Delta C^g L^j K_v \exp(-E_g / RT)$	(8)	Gibaek y col. (2001)

Tabla 2. Ecuaciones teóricas de los mecanismos de nucleación y crecimiento.

	ECUACIÓN	REFERENCIA
NUCLEACIÓN	$B_{prim} = 1.5 D_{AB} (c^* N_A)^{7/3} S^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{kT}} \frac{1}{c_c N_A} \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \left(\frac{\gamma_{CL}}{kT}\right)^3 \left(\frac{1}{c_c N_A}\right)^2 \frac{1}{(\ln S)^2}\right]$	(9) Mersmann, (1995)
	$B = 10^{33 \pm 3} \exp\left[-\beta \left(\frac{\gamma_{CL}}{kT}\right)^3 \left(\frac{1}{c_c N_A}\right)^2 \frac{1}{(\ln S)^2}\right]$	(10) Grases y col. (2000)
CRECIMIENTO	$G = \Delta C (1/k_d + 1/k_r)^{-1}$	(11) Mersmann (1995)
	$k_d = \frac{D_{AB}}{L} \left[2 + 0.8 \left(\frac{\varepsilon L^4}{v_L^3}\right)^{1/5} \left(\frac{v}{D_{AB}}\right)^{1/3} \right]$	(12) Mersmann (1995)
	$k_r = 4.5 \times 10^{-3} \Delta C \frac{D_{AB}}{d_m} \left(\frac{C^*}{C_c}\right)^{4/3} \frac{1}{\ln(C_c/C^*)} S^{4/3} (\ln S)^2$	(13) Mersmann (1995)
	$\varepsilon = \frac{P_o s^3 d^5}{V}$	(14) Mersmann (1995)
	$P_o = 10 - 0.000051(Re - 100)$	(15) Mersmann (1995)
	$Re = sL^2 / v_L$	(16) Mersmann (1995)
	$G_{dif} = 2k_d \Delta C / C_c$	(17) Ohara y Reid, (1973)
	$G_{S+B} = 2h^{1/6} V_m^{5/6} \left(\frac{v}{\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{D_s n^* n_s}{x_s}\right)^{2/3} \sigma^{5/6} \exp\left(-\frac{\pi h V_m \gamma_{CL}^2}{3(kT)^2 \sigma}\right)$	(18) Hillig (1966)
	$G_{BCF} = \beta^* V_m n_s^* v \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \frac{kT x_s}{2\pi \gamma a} \sigma^2 \tanh\left(\frac{2\pi \gamma a}{kT x_s} \frac{1}{\sigma}\right)$	(19) Burton y col. (1951) (modelo BCF)
	$\frac{G}{2k_d} = \frac{\Delta C}{C_s} + \frac{k_d}{2k_r C_s} - \sqrt{\frac{k_d^2}{4k_r^2 C_s^2} + \frac{k_d}{k_r C_s} \frac{\Delta C}{C_s}}$	(20) Gerstlauer y col. (2002)
	$G_{int} = 4.5 \times 10^{-3} \frac{D_{AB}}{d_m} \left(\frac{C^*}{C_c}\right)^{4/3} \frac{1}{\ln(C_c/C^*)} S^{4/3} (\ln S)^2$	(21) Mersmann y col. (1992)

Las expresiones empíricas más sencillas involucran la sobresaturación elevada a una potencia y una constante. Algunas variantes como las ecuaciones propuestas por Qiu y Rasmuson (1994) incluyen otras variables, como la velocidad de agitación (N_r) y la masa total de cristales (M_T). Miller (1993) emplea expresiones semejantes a las ecuaciones de velocidad de reacción, con una energía de activación (E) y con funcionalidad de la temperatura (T). Gibaek y col. (2001) utilizan una ecuación para el crecimiento que incluye el tamaño del cristal y una parte equivalente a la expresión de Arrhenius.

La mayoría de autores que analizan el proceso de cristalización pocas veces cuantifican la etapa de nucleación, dado que es difícil diferenciar su competencia con la etapa de crecimiento. De los Santos (2002) propone ecuaciones tipo ley de potencia para la cristalización de sulfato de amonio obtenidas a partir de un proceso en donde combina cristalización a vacío y enfriamiento. Con esta combinación le fue posible identificar el inicio y decaimiento de la etapa de nucleación. Grases y col., (2000) y Gerstlauer y col. (2002) reportan ecuaciones teóricas para el cálculo de la velocidad de nucleación. Las diferencias entre sus ecuaciones son el reemplazo del término $16\pi/3$, correspondiente al factor de forma, por un término β que puede variar de acuerdo al tipo de cristales y, por otra parte, la globalización del parámetro pre-exponencial. La ecuación reportada por Gerstlauer y col. (2002) resulta más fácil de programar y no requiere del conocimiento previo del sistema a cristalizar para seleccionar el valor del parámetro pre-exponencial.

Por otra parte, se han reportado ecuaciones para evaluar la velocidad de crecimiento que involucran propiedades como difusividad, tensión interfacial, factores de forma, diámetro molecular, entre otras. Estas ecuaciones son función de la sobresaturación, la concentración del sistema o la concentración de saturación e incluyen el análisis de dos mecanismos uno para la transferencia de masa y otro para la integración de los núcleos al cristal. Cuando ninguno de los dos mecanismos es dominante es conveniente utilizar la Ec. (11) reportada por Mersmann (1995) para un sistema que siga una cinética de integración de primer orden, o bien la Ec. (15) reportada por Gerstlauer y col. (2002) para un sistema que tenga una cinética de integración de segundo orden. Estas ecuaciones involucran un coeficiente de difusión-convección (k_d) y otro coeficiente de reacción o de integración (k_r). En la práctica es difícil evaluar ambos valores, pero pueden ser estimados en función de parámetros de operación y propiedades del sistema. Cuando el mecanismo de difusión-convección es el dominante la ecuación reportada por Ohara y Reid (1973) es adecuada. En caso de que el mecanismo de integración sea el dominante la ecuación de Mersmann y col. (1992) produce buenos resultados.

Para elegir la ecuación que mejor describa la etapa de crecimiento es necesario contar con información sobre el mecanismo que domina, cosa que no siempre sucede. Por otra parte, a pesar de la solidez en el desarrollo de algunas de las ecuaciones teóricas como la de Hillig (1966) y el modelo BCF, desarrollado por Burton y col. (1951), su aplicación no ha sido generalizada debido a que involucran términos que no son fáciles de evaluar; por ejemplo, la concentración de unidades adsorbidas o en equilibrio en la superficie (n_s^*), el factor de frecuencia de vibración atómica (ν), el desplazamiento medio de unidades adsorbidas (x_s), etc.

El objetivo de este trabajo es presentar una comparación de simulaciones hechas con ecuaciones de tipo ley de potencia (TLP) y ecuaciones teóricas que incluyen mecanismos de difusión e integración (EDI) contra valores experimentales obtenidos para el sistema azúcar de caña-agua en el laboratorio de cristalización del Instituto Tecnológico de Celaya. La metodología para la obtención de los datos experimentales fue reportada en detalle por Quintana y col. (2004).

2. Metodología de la simulación

Para llevar a cabo las simulaciones se resolvió el modelo matemático mostrado en la Tabla 3 para un sistema de cristalización por enfriamiento en operación por lotes. El modelo incluye los balances de materia, energía y población. El balance de masa para el soluto incluye los términos de incremento en masa por crecimiento y aparición de nuevos núcleos. Estos términos contienen las cinéticas de crecimiento y nucleación que son funciones altamente no lineales dependientes de la sobresaturación y la temperatura lo que hace que la solución para el modelo sea de tipo numérica. Las ecuaciones cinéticas empleadas corresponden a las reportadas por Qiu y Rasmuson (1994) y la masa total de cristales es evaluada en función del tiempo.

Con respecto al balance población, Hulbert y Katz introdujeron este concepto con el que se inicia una teoría de distribución multivariable (Mersmann, 1995). Posteriormente Randolph y Larson (1971) formularon el balance de población para el proceso de cristalización basándose en la distribución de densidad de población $n(L)$ derivada del número de partículas por unidad de volumen (n). La no linealidad de este balance ha sido estudiada por diferentes autores y algunos han propuesto esquemas de discretización para aproximar la ecuación a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias. Otros han empleado una aproximación de la función de densidad de población por medio de polinomios. En este último grupo se encuentran métodos como el de colocación ortogonal, el método de momentos y el método de características (Cuellar, 1994). En este trabajo, se utiliza el método de líneas basado en el

Tabla 3. Modelo Matemático de un cristalizador por lotes.

DESCRIPCIÓN	ECUACIÓN	CONDICIÓN FRONTERA
Balance de materia	$\frac{dC}{dt} = -\rho_c K_v h \left[3 \int_0^\infty GnL^2 dL + B^0 L_0^3 \right]$ (22)	$t = 0, C(t) = C_0$
Balance de energía en el Cristalizador	$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = -\Delta H_c \rho_c K_v V \left[3 \int_0^\infty GnL^2 dL + B^0 L_0^3 \right] - U_{G1} A_{T1} (T - T_{ag})$ (23)	$t = 0, T(t) = T_0$
Balance de energía en la chaqueta de enfriamiento	$\rho_{ag} C_{p,ag} V_{ag} \frac{dT_{ag}}{dt} = \rho_{ag} F_{agi} C_{p,ag} (T_{agi} - T_{ag}) + U_{G1} A_{T1} (T - T_{ag}) + U_{G2} A_{T2} (T_{amb} - T_{ag})$ (24)	$t = 0, T_{ag}(t) = T_{ag0}$
Balance de población	$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = VB^0 + V \alpha(L)$ (25)	$L = L_0, n(L_0, t) = \frac{B^0}{G _{L_0}}$ $t = 0, n(L, 0) = 0$
	$\alpha(L) = K_a S r^a M_T^k N r^r FTM$ (26)	
	$FTM = \Delta L \left(\frac{n_i}{n_0} \right) 1000$ (27)	

Tabla 4. Balance de Población discretizado para resolverse por el método de líneas.

DESCRIPCIÓN	ECUACIÓN
Balance de población para cualquier punto dentro de la malla	$\frac{dn_{i,j+1}}{dt} = -G_j \left[\frac{n_{i-2,j} - 8n_{i-1,j} + 8n_{i+1,j} - n_{i+2,j}}{12\delta} \right] + \alpha(L)_j + B^o$ (28)
Excepciones*: Para n_0	$\frac{\partial n_{0,j+1}}{\partial L} = \frac{-22n_{0,j} + 36n_{1,j} - 18n_{2,j} + 4n_{3,j}}{12\delta} + O(h^4)$ (29)
Para n_1	$\frac{\partial n_{1,j+1}}{\partial L} = \frac{-4n_{0,j} - 6n_{1,j} + 12n_{2,j} - 2n_{3,j}}{12\delta} + O(h^4)$ (30)
Para n_{Lmax-1}	$\frac{\partial n_{Lmax-1,j+1}}{\partial L} = \frac{4n_{L,j} + 6n_{L-1,j} - 12n_{L-2,j} + 2n_{L-3,j}}{12\delta} + O(h^4)$ (31)
Para n_{Lmax}	$\frac{\partial n_{Lmax,j+1}}{\partial L} = \frac{22n_{L,j} - 36n_{L-1,j} + 18n_{L-2,j} - 4n_{L-3,j}}{12\delta} + O(h^4)$ (32)

* Las excepciones se sustituyen en la forma general: $\frac{dn_{i,j+1}}{dt} = -G_j \frac{\partial n_{i,j+1}}{\partial L} + \alpha(L)_j + B^o$

esquema de discretización desarrollado por Miller (1993) y modificado por Bolaños (2000) y Salcedo (2000).

En la Tabla 4, se presenta el balance de población en su forma discretizada. La Ec. (28) es la forma general aplicable para cualquier tamaño del cristal (referenciado por el subíndice i) y las Ecuaciones 29 a la 32 son las empleadas para las condiciones fronteras. El subíndice j es empleado para la integración en el tiempo.

El término $\alpha(L)$ corresponde a la producción-reducción que involucra los efectos de formación de nuevos cristales y rompimiento de éstos por choques contra las paredes, entre ellos mismos o contra el agitador. Este tipo de fenómenos se presenta en el proceso influyendo en mayor o menor proporción dependiendo de las condiciones de operación. Su cuantificación se lleva a cabo mediante una expresión matemática empírica (Ec. (26)) desarrollada por Qui y Rasmuson (1994) y

modificada por Bolaños (2000) y Salcedo (2000) al introducir un factor de transformación de malla (FTM) que se calcula a partir de la Ec. (27). Otros autores involucran el efecto de ruptura y aglomeración a diferentes niveles de detalle, como es a escala macroscópica o microscópica (Gerstlauer y col., 2002). En este trabajo no son considerados esos efectos.

Para poder llevar a cabo las comparaciones de las ecuaciones cinéticas, se propusieron 3 casos de estudio en los que hubiera variación extrema en los perfiles de enfriamiento y agitación para evaluar los cambios en las variables de estado de los modelos; además se incluyó en el tercer caso el sembrado de semillas de azúcar para comparar los efectos de sistemas con y sin sembrado en las principales variables del sistema. La Tabla 5 muestra las diferentes condiciones de operación de los casos incluidos; para los perfiles de enfriamiento se incluyeron el perfil natural o acelerado y el perfil

cúbico o controlado y para la agitación se emplearon los perfiles cúbico, lineal y constante.

Se etiquetaron los dos tipos de ecuaciones cinéticas como A y B, donde A corresponde a las ecuaciones empíricas tipo ley de potencia [representadas por las Ecs. (3) y (4)] y B para ecuaciones teóricas de tipo difusión-integración [Ecs. (9) y (11)]. Para llevar a cabo las simulaciones y construir las gráficas de resultados se incluyen como datos de entrada los intervalos de tiempo que corresponden a los valores de 1) aparición de cristales en las pruebas experimentales, 2) incremento de tiempo para fines de simulación y 3) tiempo final de la simulación. El primer parámetro permite mayor claridad en las gráficas al mostrar los resultados desde el tiempo en que aparecieron los

cristales en las corridas experimentales. En el caso 1, el tiempo en que comenzaron a aparecer los cristales en las pruebas experimentales fue de 30 minutos, en el caso 2 de 100 minutos y en el caso 3 hay cristales sembrados desde el minuto cero. El segundo parámetro permite almacenar información para la construcción de las gráficas en valores establecidos.

Los casos 1 y 2 fueron comparados contra datos experimentales reportados por Bolaños (2000) y el caso 3 contra datos reportados por Carvajal (2000). En la Tabla 6 se incluyen los valores de las constantes cinéticas (TLP), en la Tabla 7 las ecuaciones usadas para evaluar los parámetros de las EDI y en la Tabla 8 los parámetros y condiciones de operación del sistema.

Tabla 5. Especificaciones para los casos de simulación.

CASOS		1	2	3
Tiempo del lote [min.]		30:5:180	A. 100:5:180 B. 100:10:30 0	0:5:150
Perfil de Temperatura		Natural	Cúbico	Natural
Perfil de Agitación		Cúbico	Lineal	Constante 50 rpm
Tipo de ecuación cinética		A B	A B	A B
Datos Semilla	Masa [g]	0	0	6
	Media	0	0	106.22
	Desviación	0	0	46.6

Tabla 6. Valores de las constantes cinéticas.

Parámetro	Ecuación	Casos		
		1A	2A	3A
K_b	(3)	1.50×10^{-2}	3.00×10^0	1.05×10^1
b	(3)	5.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	5.03×10^{-3}
j	(3)	1.00×10^{-3}	1.00×10^{-1}	5.00×10^{-4}
p	(3)	5.00×10^{-2}	2.00×10^{-2}	3.50×10^{-2}
K_g	(4)	1.00×10^{-4}	9.70×10^{-3}	7.50×10^{-4}
g	(4)	1.50×10^0	1.20×10^0	1.50×10^0
h	(4)	6.12×10^{-1}	6.00×10^{-2}	6.24×10^{-1}
K_a	(26)	1.00×10^0	8.00×10^0	1.00×10^0
a	(26)	1.00×10^{-1}	1.00×10^{-1}	7.00×10^{-2}
k	(26)	9.00×10^{-2}	1.10×10^0	2.50×10^{-2}
r	(26)	1.00×10^{-3}	5.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}

Tabla 7. Ecuaciones para el cálculo de propiedades del sistema en las EDI.

ECUACIONES	UNIDADES	REFERENCIAS
$d_m = \sqrt[3]{\frac{PM}{\rho_c N_A}} = \sqrt[3]{V_m}$ (33)	cm	Mersmann y col. (1992)
$\rho_c = 1.558$ (34)	g/cm ³	
$M_T = [(C_o - C_{sat}) - (C - C_{sat})] \cdot M_{ag}$ (35)	g cristales	Bolaños (2000)
$C_{sat} = \rho_{sat} \frac{^{\circ}Brix}{100}$ (36)	g soluto / g soln	Moncada (2003)
$D_{AB} = \frac{kT}{4\pi v d_m}$ (37)	cm ² / s	Mersmann y col. (1992)
$k = 1.38 \times 10^{-23}$ (38)	J/K	

$\gamma_{CL} = 0.414kT \left(\frac{\rho_c N_A}{PM} \right)^{2/3} \ln(\rho_c / C_{sat})$	(39)	J/cm ²	Mersmann y col. (1992)
$N_A = 6.023 \times 10^{23}$	(40)	part/mol	
$PM = 342$	(41)	g/mol	
$\Delta H = (-1 - 0.065T) \frac{1000}{PM}$	(42)	cal/g	Bolaños (2000)
$^{\circ}Brix = 60.912 + 0.264T - 0.0007T^2$	(43)	Brix	Bolaños (2000)
$C_{sat} = \frac{^{\circ}Brix}{100 - ^{\circ}Brix}$	(44)	g soluto / g sol	Moncada (2003)
$C_{met} = 1.25 \cdot C_{sat}$	(45)	g soluto / g sol	Moncada (2003)
$C_{int} = 1.2 \cdot C_{sat}$	(46)	g soluto / g sol	
$\mu = -(0.0142T^3 + 2.8313T^2 - 192.87T + 4576.7)$	(47)	g / cm s	Hernández (2004)
$\rho_{sat} = \frac{1.888799}{1 + 0.3763944 \exp(-0.001750181T)}$	(48)	g soluto / cm ³ sol	Bolaños (2000)

Tabla 8. Parámetros del sistema.

Constantes	Valor	Unidades
Volumen del cristizador	2873.4	cm ³
Masa inicial de soluto	2528	g
Masa de agua	800	g
Volumen del sistema	2230	cm ³
Temperatura Ambiente	29	°C
Flujo de agua inicial	8100	cm ³ /min

3. Resultados y Discusión

3.1. Caso 1. Perfil de enfriamiento natural y perfil de agitación cúbico.

Para este caso Bolaños (2000) reportó que los cristales comenzaron a aparecer en el minuto 30 y que una vez transcurridos 180 minutos la media de tamaño de cristal, D[4,3], y la desviación estándar, S[4,3], eran respectivamente 402.62 micras y 48.25 micras. Los resultados de la simulación con ecuaciones tipo ley de potencia generaron una media D[4,3] de 399.17 micras y con ecuaciones teóricas de 369.97. En la Fig. 1 se muestra la evolución de la DTC a diferentes tiempos. Es importante mencionar que las DTC obtenidas en las simulaciones no presentan una distribución completamente normal y se observan porcentajes en volumen de cristales pequeños por arriba de los que corresponderían a una distribución normal (esto como consecuencia directa de las cinéticas empleadas); y por ello la media es menor que la que corresponde a la distribución experimental.

En la Fig. 2 se presentan los valores experimentales y calculados de la sobresaturación con respecto al tiempo. La tendencia cualitativa de los calculados sigue el mismo comportamiento de los datos experimentales, pero en el caso 1A los valores de sobresaturación son mayores que los experimentales en todo el intervalo analizado. Los

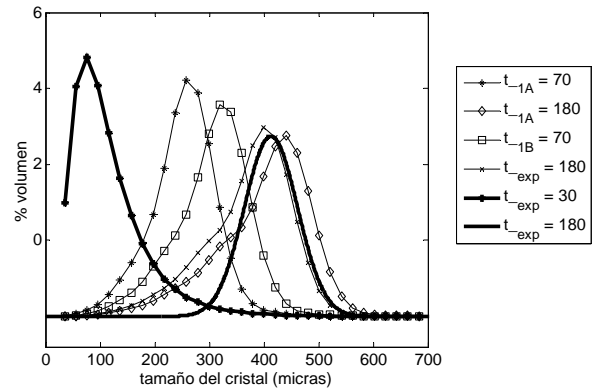


Fig. 1. Evolución de la DTC en % volumen, caso 1.

valores grandes de sobresaturación inducen la formación de grandes cantidades de núcleos (como se puede ver desde el inicio hasta el minuto 50). Cuando la sobresaturación disminuye la nucleación decae y se incrementa el crecimiento de cristales. Sin embargo, los valores de los parámetros cinéticos son ajustados con datos de todo el lote y para valores pequeños de sobresaturación el valor de ajuste hace que la velocidad de crecimiento se vuelva muy pequeña y esto a su vez hace que la sobresaturación se aproxime muy lentamente a cero. En el caso 1B, la formación de grandes cantidades de núcleos se da desde el inicio hasta antes del minuto 40, luego se presenta un rápido crecimiento de cristales que ocasiona que la sobresaturación sea menor a la experimental hasta el minuto 90. A partir de ese minuto el crecimiento se hace más lento debido al cambio de las propiedades del sistema cuando se tiene una cantidad considerable de cristales en la solución. Las ecuaciones empleadas para el cálculo de la viscosidad de la solución y la difusión efectiva no consideran la presencia de cristales en suspensión lo que hace que disminuyan los coeficientes de difusión e integración y por lo tanto el crecimiento de cristales.

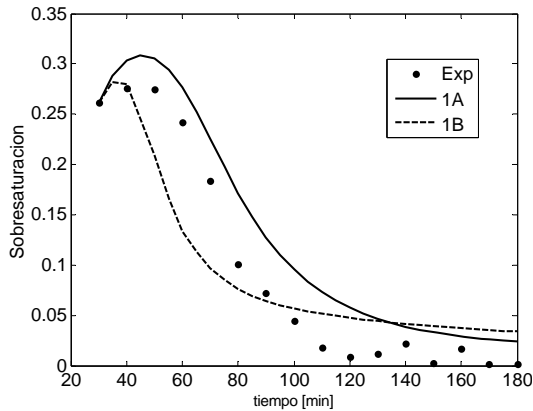


Fig. 2. Sobresaturación del azúcar.

Cuando se emplean ecuaciones de difusión-integración, se genera información adicional sobre los mecanismos dominantes durante el proceso de cristalización. En la Fig. 3a se gráfica la resistencia a la transferencia de masa ($1/k_d$) y en Fig. 3b la resistencia a la integración ($1/k_r$) del soluto en la superficie del cristal. En este caso de estudio, la difusión controla el crecimiento hasta aproximadamente el minuto 60 y el resto del tiempo domina fuertemente la integración.

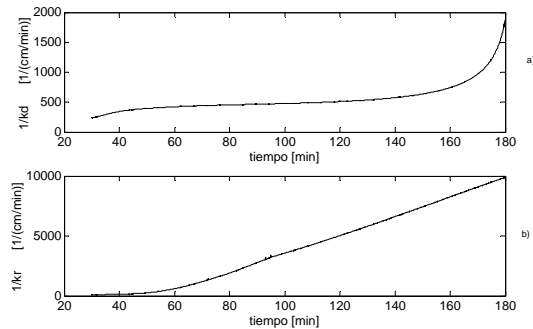


Fig. 3. a) Resistencia a la difusión-convección b) Resistencia a la integración caso 1B.

La masa de cristales formados para el tiempo final del lote resultó menor que el valor experimental en un 5% para el caso 1A y en un 8% para el caso 1B. Este resultado concuerda con la mayor sobresaturación al final del lote en la prueba 1B. Los valores experimentales y simulados para la masa de cristales formados y los perfiles de concentración a lo largo del proceso se presentan en las figs. 4 y 5 respectivamente.

El perfil de temperatura natural (desde 70 °C hasta 40 °C) que sigue este caso de estudio tiene un comportamiento exponencial decreciente como puede observarse en la Fig. 6a. Los primeros minutos del proceso causan el mayor cambio de la temperatura y por consecuencia de las propiedades, la sobresaturación aumenta rápidamente y con ella la velocidad de nucleación. La Fig. 6b presenta el perfil de agitación cúbico con un valor inicial de 600 rpm y final de 50 rpm. Este perfil favorece la nucleación

cuando hay alta velocidad y reduce el rompimiento de cristales al final, cuando se tiene la baja velocidad.

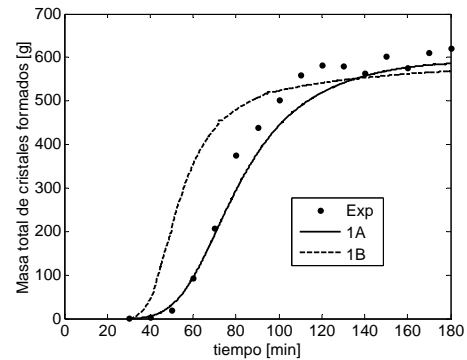


Fig. 4. Evolución de la masa de cristales.

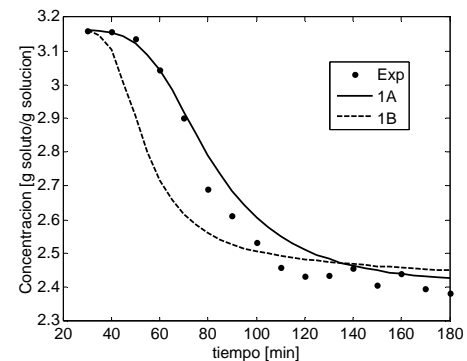


Fig. 5. Perfiles de concentración.

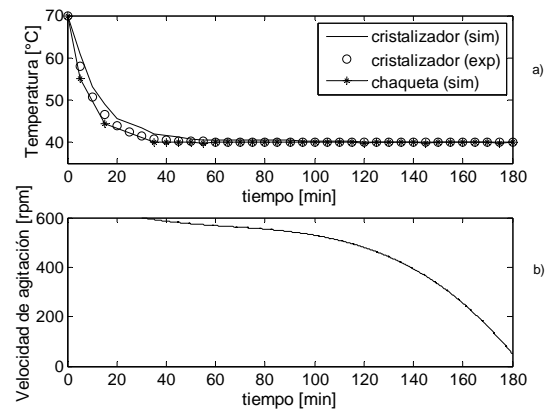


Fig. 6. a) Perfil de enfriamiento natural y b) Perfil de agitación cúbico.

3.2. Caso 2. Perfil de enfriamiento cúbico y perfil de agitación lineal.

En este caso de estudio se mantiene un perfil de enfriamiento cúbico y uno de agitación lineal a partir del minuto 30 y hasta el minuto 180 para el caso 2A. En el caso 2B se incrementa el tiempo de simulación hasta 300 minutos con la finalidad de analizar la evolución de las principales variables de estado conservando las condiciones de operación alcanzadas

en el minuto 180. Bolaños (2000) reporta la aparición de cristales a partir del minuto 100. Es claro que al mantener la temperatura casi constante durante ese tiempo la sobresaturación es muy pequeña al igual que la formación de núcleos. Los resultados experimentales mostraron que se puede alcanzar una media $D(4,3)$ de 574.55 micras con una desviación estándar, $S(4,3)$ de 85.38 micras en un tiempo de experimentación de 180 minutos. En la Fig. 7 se muestra la DTC a los 180 minutos para el caso 2A y 180 y 300 minutos para el caso 2B; además de los valores experimentales a 100 y 180 minutos. La DTC final para el caso 2A tiene una media de 511.98 micras, valor 11% menor que el reportado experimentalmente. A diferencia del caso 1, la DTC presenta menor desviación de la distribución normal como consecuencia de la menor cantidad de cristales pequeños formados. La DTC calculada para el caso 2B es menor que para el caso 2A, la media alcanza un tamaño de 402 micras a los 180 minutos (30 % menor que el valor experimental) y un tamaño final promedio de 523.58 micras a los 300 minutos (50 micras menor que el valor experimental aún cuando la simulación se prolongó hasta el minuto 300).

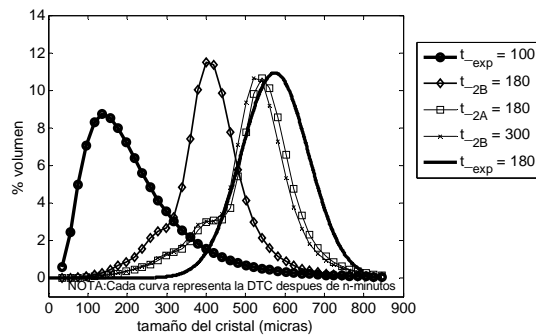


Fig. 7. Evolución de la DTC en % volumen para el caso 2.

La Fig. 8 muestra los perfiles de sobresaturación simulados y los medidos experimentalmente. Se puede observar que el comportamiento cualitativo es similar hasta el minuto 160. A partir de ahí, en el caso 2A, la sobresaturación calculada disminuye rápidamente mientras que la experimental sigue creciendo 10 minutos más. Al emplear las ecuaciones TLP la sobresaturación siempre es inferior que los valores experimentales, trayendo como consecuencia que la velocidad de crecimiento y el tamaño final de los cristales sean menores. Los valores de sobresaturación no alcanzan a descender a valores cercanos a cero debido a la restricción en la duración del lote. En el minuto 180 la sobresaturación es todavía alta y el proceso de crecimiento de cristales podría continuar hasta que ésta se agotara. Esta es la razón por la cual se incrementa el tiempo de simulación en el caso 2B; en el cual la sobresaturación fue menor que la experimental hasta el minuto 150; después de ese tiempo la

sobresaturación fue mayor y aceleró el crecimiento de los cristales (en el minuto 180 eran 30 % menores que los valores experimentales). Nuevamente se puede observar que al emplear EDI, los resultados difieren considerablemente debido a la forma en que son calculadas las propiedades del sistema y aún 300 minutos de simulación no fueron suficientes para alcanzar los valores experimentales.

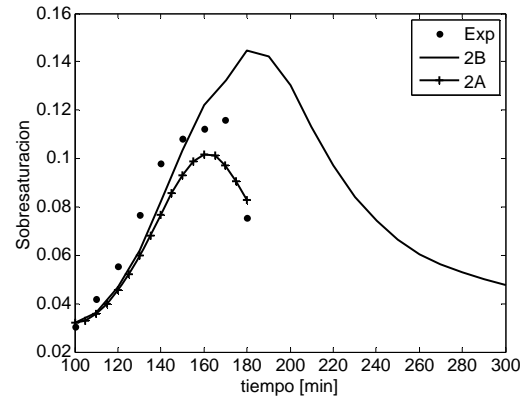


Fig. 8. Perfiles de sobresaturación del azúcar para el caso 2.

Las figs. 9 y 10 muestran la comparación de valores calculados contra experimentales para la masa de cristales formados y los perfiles de concentración respectivamente. En el caso 2A, la diferencia entre los valores calculados y experimentales es para todos los puntos siempre menor al 5%. Las condiciones de operación del cristizador permitieron que la concentración de la solución se mantuviera dentro de la zona meta estable por lo que la velocidad de nucleación es pequeña en comparación con la velocidad de crecimiento. En el caso 2B, la masa de cristales formados en 180 minutos es todavía más pequeña, y solo se ve recuperada hasta el final de la simulación en donde se alcanzan 543 gramos (43% más de los generados en el caso 2A). Es importante señalar que los perfiles de masa de cristales formados y concentración para el caso 2A son muy parecidos a los de los valores experimentales y solo difieren cuando la sobresaturación comienza a disminuir.

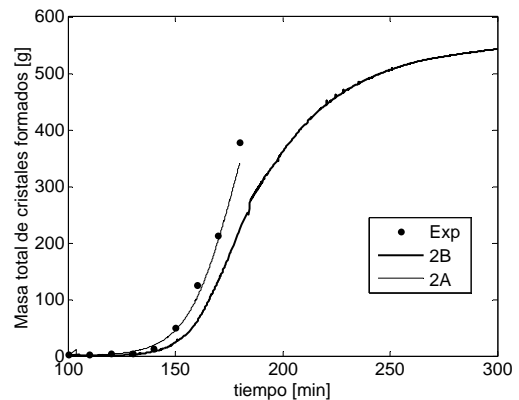


Fig. 9. Masa de cristales para el caso 2.

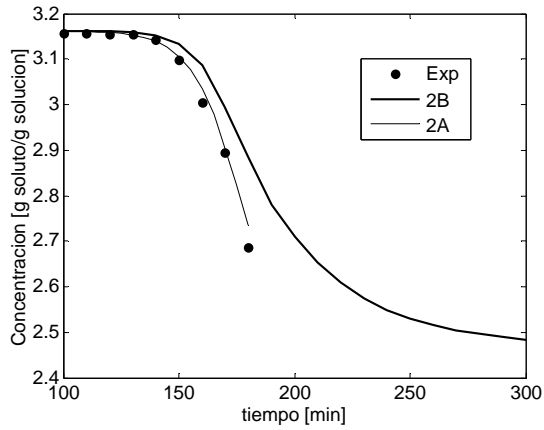


Fig. 10. Perfil de concentración con respecto al tiempo para el caso 2.

La Fig. 11 muestra los perfiles de enfriamiento y agitación. Para el perfil de enfriamiento se incluyen los valores de las temperaturas experimentales en el cristalizador y las calculadas para el cristalizador y la chaqueta de enfriamiento. Con respecto al perfil de agitación, está se mantiene constante los primeros 30 minutos de la simulación y luego se reduce de manera lineal hasta llegar a 50 rpm en el minuto 180. A partir de este tiempo se mantiene constante hasta el minuto 300 en el caso 2B. Los valores calculados son muy cercanos a los valores experimentales.

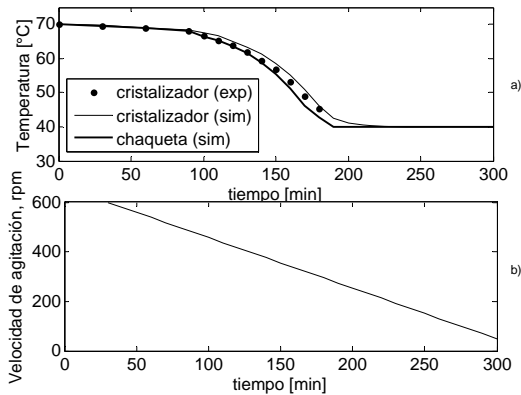


Fig. 11. a) Perfil de enfriamiento cúbico y b) Perfil de agitación lineal, caso 2.

Al emplear las ecuaciones teóricas en el caso 2B, nuevamente se puede determinar el mecanismo que controla la velocidad de crecimiento. En la Fig. 12 se muestra como el mecanismo de integración es dominante al principio y al final del proceso. Sin embargo, alrededor de los 180 minutos la transferencia de masa es la que controla el crecimiento (la resistencia a la integración tiene un punto mínimo en ese tiempo). Por lo tanto, para este caso de estudio domina la difusión cuando la sobresaturación es máxima y la integración cuando la sobresaturación es baja.

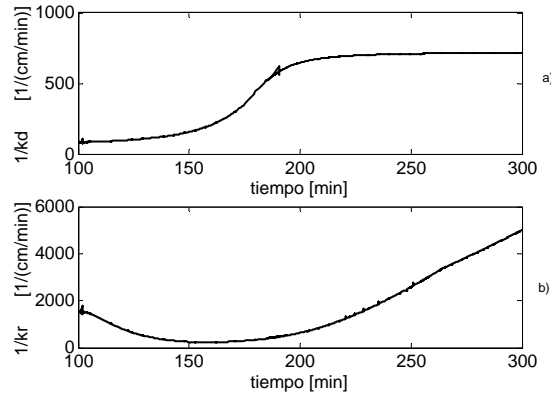


Fig. 12. a) Resistencia a la difusión, b) Resistencia a la integración, caso 2B.

3.3. Caso 3. Perfil de enfriamiento natural y agitación constante, con 6 gramos de semilla.

En este caso de estudio, se emplea un perfil de enfriamiento natural con una velocidad de agitación mínima que permita mantener los cristales formados en suspensión y disminuya al máximo los efectos de rompimiento por efectos de choques entre cristales, agitador y paredes del cristalizador. Este caso se diferencia de los dos anteriores en función de que se hace un sembrado físico de 6 gramos de semillas de azúcar con una distribución de tamaño conocida desde el inicio del lote. Los resultados de las simulaciones son comparados contra los datos experimentales reportados por Carvajal (2000). En las Fig. 13 se presentan la DTC inicial de la semilla con una media de 106 micras (desviación de 46,4 micras), la DTC final alcanza una media de 252 micras para el caso 3A y 239 micras para el caso 3B y la media final experimental fue de 275 micras. El análisis de las medias muestra que la media de la DTC calculada con los dos tipos de ecuaciones es menor en un 8% y 13 % para los casos 3A y 3B respectivamente.

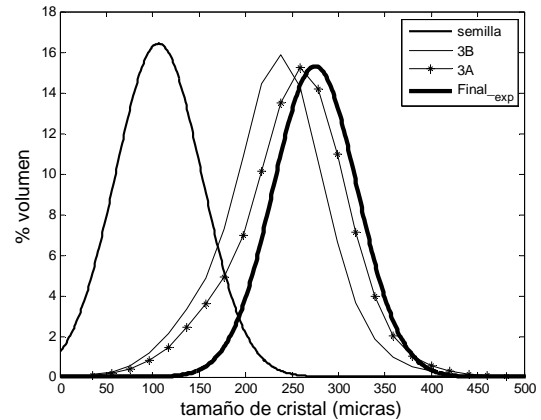


Fig. 13. DTC en % volumen para el caso 3.

En la Fig. 14 se presenta la sobresaturación determinada experimentalmente y las calculadas para los casos 3A y 3B. Los valores calculados son

superiores a los experimentales especialmente los del caso 3B, donde la sobresaturación al final del lote está muy por encima de los valores experimental; esto provoca que el tamaño final de la media sea inferior al experimental. La presencia de semillas desde el inicio del experimento, permite que se tenga crecimiento de cristales a la par con la formación de nuevos núcleos y que la sobresaturación no alcance los valores obtenidos con el mismo perfil de enfriamiento del caso 1. En este caso se puede observar otra vez el efecto negativo de evaluar los parámetros del caso B sin considerar la presencia de cristales en la solución.

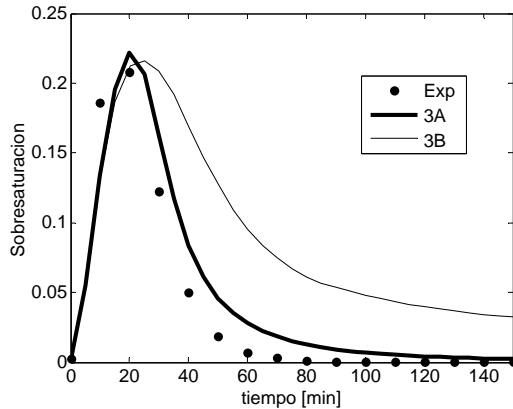


Fig. 14. Sobresaturación del azúcar para el caso 3.

Con respecto a la información adicional obtenida en las simulaciones con EDI (ver Fig. 15), se puede observar que el mecanismo de integración domina el proceso de crecimiento. En los primeros minutos la formación de núcleos es pequeña y la resistencia a la integración es muy grande, conforme se va incrementando el número de núcleos la resistencia difusiva comienza a aumentar hasta alcanzar un valor constante después del minuto 50. La resistencia a la integración es superior que la resistencia a la difusión desde el minuto 50 y hasta el final del lote.

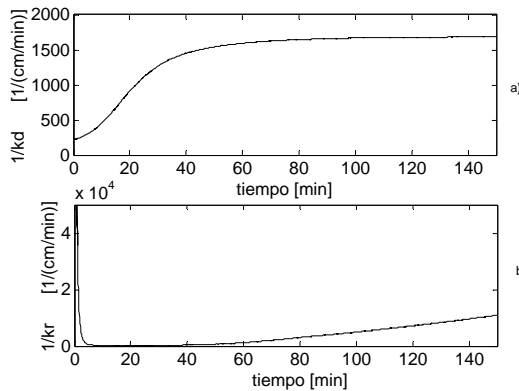


Fig. 15. a) Resistencia a la difusión-convección, b) Resistencia a la integración con caso 3B.

En la Fig. 16 se muestra la masa total de cristales formados con respecto al tiempo. En los

casos simulados la producción de cristales es menor que los valores experimentales debido a que la sobresaturación calculada resulta mayor que la experimental en todo el proceso. Para el caso 3A la diferencia es de 4.61 % y para el caso 3B la diferencia es del 10.77 %. La masa de cristales a tiempo cero corresponde a los 6 gramos de semilla que se introducen al sistema.

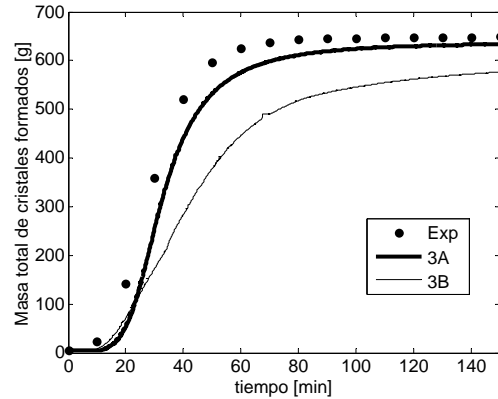


Fig. 16. Masa de cristales, caso 3.

La Fig. 17 presenta el comportamiento de los perfiles de concentración con respecto al tiempo, su comportamiento es inversamente proporcional a la masa de cristales formados. El caso 3B se presenta una diferencia mayor entre los minutos 0 y 100 luego comienza a disminuir hasta llegar al tiempo final en el que la diferencia es del 12% entre los datos experimentales y calculados.

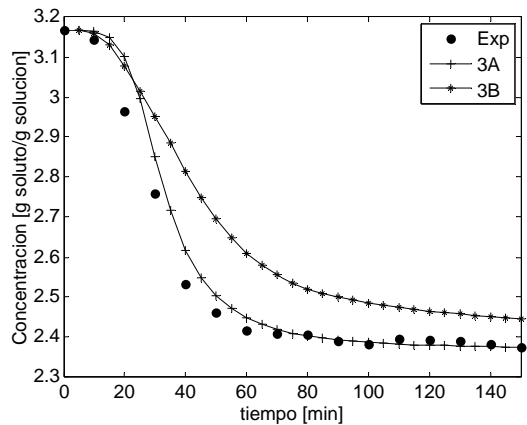


Fig. 17. Perfil de concentración con respecto al tiempo, caso 3.

Todas las variables de estado calculadas cuando se usan ecuaciones TLP tienen errores menores al 10 % cuando son comparadas contra los valores experimentales. Por otra parte, las diferencias que presentan las variables de estado cuando se calculan usando las ecuaciones teóricas se deben principalmente a que el cálculo de los parámetros no considera la presencia de cristales en solución; además en los casos con enfriamiento de perfil natural el proceso sale de la zona metaestable y la

valoración de la velocidad de nucleación es imprecisa (se forma una gran cantidad de núcleos en poco tiempo). Este error afecta al resto de las variables y se va acumulando durante el tiempo en que la operación permanece fuera de la zona metaestable.

Conclusiones

Los diferentes casos comparados permiten comprobar que las ecuaciones tipo ley de potencias predicen de mejor manera el proceso de cristalización por enfriamiento del azúcar de caña. El empleo de ecuaciones teóricas genera resultados cercanos a los experimentales solo cuando se trabaja a sobresaturaciones localizadas en la zona meta estable preferentemente por debajo de la zona intermedia. Algunas de las dificultades para aplicar las ecuaciones teóricas siguen estando relacionadas con la complejidad de los mecanismos de nucleación y crecimiento y con la dificultad para conocer con precisión los parámetros involucrados en las mismas. Sin embargo, una de las ventajas de las ecuaciones teóricas es que permiten cuantificar los efectos de los mecanismos dominantes en la etapa de crecimiento. En los casos analizados se encontró que en el proceso de cristalización del azúcar está dominado principalmente por el mecanismo de integración.

Nomenclatura

a	tamaño molecular del cristal, cm
A	área de transferencia de calor, cm^2
B^0	velocidad de nacimiento de cristales de tamaño L_0 por unidad de volumen, # de partículas / $\text{cm}^3 \text{min}$
C	concentración del soluto, g de soluto / g de agua
C_p	capacidad calorífica de la sustancia, cal / g °C
C_{pag}	capacidad calorífica del agua, cal / g °C
C_{sat}	concentración de Saturación (g azúcar/g agua)
D_{AB}	difusividad efectiva, cm^2/s
d_m	diámetro del cristal, cm
D_s	coeficiente de difusión superficial, cm^2/s
E_g, E_b	constantes experimentales características del material
K_g	constante de la velocidad de crecimiento, $\text{cm} / \text{min} (\text{rpm})^q$
K_b	constante de la velocidad de nucleación, # cristales / $\text{cm}^3 \text{min} \cdot (\text{g}/\text{cm}^3)^j (\text{rpm})^p$.
FTM	factor de transformación de malla, cm
G	velocidad de crecimiento, g/ cm.
G_{S+B}	velocidad de crecimiento del modelo de 'birth and spread' ($B+S$), g/ cm.
h	factor de conversión volumen – masa de la solución, cm^3/g agua.
K_V	factor de forma de volumen del cristal, s/u.
k	constante de Boltzman, J/K
k_d	coeficiente de difusión-convección, g/ cm
k_r	constante de reacción de integración, g/ cm
L	longitud del cristal, cm.

L_0	tamaño característico del núcleo, cm
M_T	masa total de cristales por volumen de solución, g / cm^3
n_i	densidad de población (número), # cristales / cm^3 solución cm
N_A	número de Avogadro, # de partículas/mol
N_r	velocidad de agitación, rpm
n^*	equilibrio en la fase fluida
n_s	equilibrio en la superficie
P_o	número de potencia
R	constante, 1.987 cal/mol K
S	sobresaturación ($1+S_r$ ó c/c^*)
Sh	número de Sherwood
S_r	sobresaturación relativa
s	velocidad del rotor, rpm
T	temperatura de la solución, °C
t	tiempo, min
U	coeficiente global de transferencia de calor, cal / °C min cm^2
V	volumen total en el cristizador, cm^3
V_a	volumen de agua en la chaqueta, cm^3
V_m	volumen de la solución, cm^3
v	velocidad de difusión en la superficie, cm^2/s
x_s	distancia media de trayectoria, cm
y_o	vector inicial para los programas

Símbolos griegos

$\alpha(L)$	velocidad de producción-reducción, # de partículas/ cm^3 solución cm min
β	factor de corrección
ε	potencia específica de entrada, W/g
ΔL	delta de tamaño de partícula, cm
γ	energía de corte
γ_{CL}	tensión interfacial, J/ cm^2
μ	media
μ_i	momentos de distribución
π	constante 3.1416
ρ	densidad, g / cm^3
σ	sobresaturación $\rho-\rho^*$
ν	viscosidad cinemática, cm^2/s

Subíndices

ag	agua
agi	agua en la entrada de la chaqueta
amb	ambiente
b	subíndice de la velocidad de nucleación
c	cristal
d	diffusion
g	subíndice de la velocidad de crecimiento
fin	final
i	especie, clase, integración, intervalo
ini	inicial
met	metaestable
$prim$	primaria
r	relative
sat	saturación
sol	sólido
v	volumen

Superíndices

<i>a</i>	exponente de la sobresaturación en la velocidad de producción-reducción
<i>b</i>	exponente de la sobresaturación en la velocidad de nucleación
<i>g</i>	exponente de la sobresaturación en la velocidad de crecimiento
<i>h</i>	exponente de la velocidad de agitación en la velocidad de crecimiento
<i>j</i>	exponente de la masa total en la velocidad de nucleación
<i>k</i>	exponente de la masa total en la velocidad de producción-reducción
<i>p</i>	exponente de la velocidad de agitación en la velocidad de nucleación
<i>r</i>	exponente de la velocidad de agitación en la velocidad de producción-reducción
*	saturación
<i>0</i>	inicial

Agradecimientos

Los autores agradecen sinceramente los apoyos económicos del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST), Instituto Tecnológico de Celaya (ITC) e Instituto Tecnológico de Orizaba (ITO).

Referencias

Bolaños, R. E. (2000). *Control y Optimización de las Condiciones de Operación de Cristalizadores Batch por Enfriamiento*. Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.

Burton, W. K., Cabrera, N. y Frank F. C. (1951). The growth of crystals and the equilibrium structure of their surface. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 243,299-358.

Carvajal, M. N. (2000). *Estudio del Sembrado en Procesos de Cristalización por Lotes*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.

Cuellar, L. R. (1994). *Simulación de un Cristalizador por Enfriamiento tipo Batch*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.

De los Santos, O. (2002). *Determinación de los Parámetros Cinéticos de Cristalización del Sulfato de Amonio en un Cristalizador Discontinuo utilizando Vacío*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.

Gerstlauer, A., Motz, S., Mitrović, A. y Gilles, E. D. (2002). Development, analysis and validation

of population models for continuous and batch crystallizers. *Chemical Engineering Science* 57, 4311-4327.

Gibaek, L., Yoon, E. S., Lim, Y., Le Lann, J. M., Meyer, X-M. y Joulia, X. (2001). Adaptive Mesh Method for the Simulation of Crystallization Processes Including Agglomeration and Breakage: the Potassium Sulfate System. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40, 6228-6235.

Grases, F. F., Costa, B. A. y Söhnel, O. (2000). *Cristalización en disolución, conceptos básicos*. Editorial Reverté, México.

Hernández, C. F. (2004). *Evaluación del fenómeno de transferencia de masa en el proceso de cristalización*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.

Hillig W. B. (1966). A derivation of classical two dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws. *Acta Met* 14, 1868-1869.

Mersmann, A., Angerhöfer, M., Gutwald, T., Sangl, R. y Wang, S. (1992). General prediction of media crystal sizes. *Separation Technology* 2, 85-97.

Mersmann, A., (1995). *Crystallization Technology Handbook*. Technical University of Munich, Germany, Marcel Dekker, Inc., New York, USA.

Miller, S. M., (1993). *Modeling and Quality Control Strategies for Batch Cooling Crystallizers*. Tesis doctoral, The University of Texas at Austin.

Moncada, A. D. (2003). *Análisis de cristales en la etapa de crecimiento en cristalización batch por enfriamiento*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.

Ohara, M. y Reid, R. C. (1973). *Modeling Crystal Growth Rates from Solution*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J.

Quintana, H. P., Bolaños, R. E., Miranda, C. B. y Salcedo, E. L. (2004). Mathematical Modeling and Kinetic Parameter Estimation in Batch Crystallization. *AIChE Journal* 50, 1407-1417.

Qiu, Y., y Rasmuson, A. (1994). Estimation of Crystallization Kinetics from Batch Cooling experiments. *AIChE Journal* 40, 799-812.

Randolph, A. D. y Larson, M. A. (1971). *Theory of Particulate Processes*. Academic Press New York, USA.

Salcedo, L. I. (2000). *Control de Cristalizadores Tipo Batch*. Tesis doctoral en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México.