

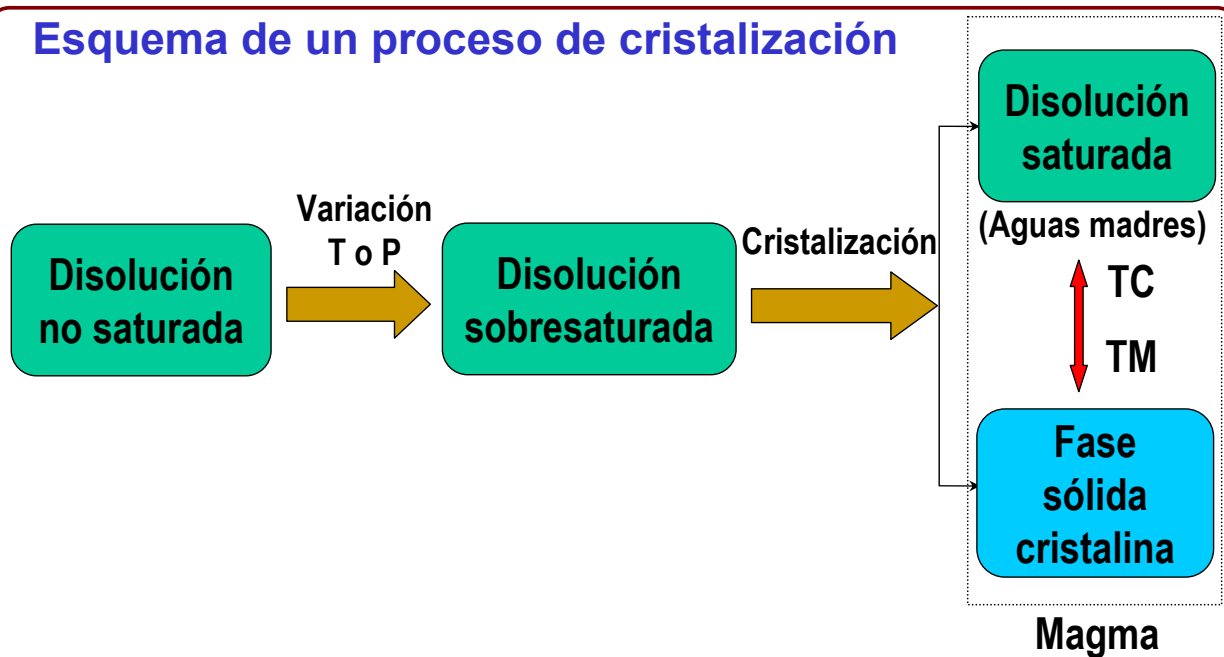
1. Introducción

- **Cristalización:** formación de partículas sólidas cristalinas a partir de una fase homogénea
- La cristalización de uno o varios de los componentes de la disolución se produce cuando se alcanza un estado de sobresaturación:
 - Variación de T en una disolución saturada
 - Evaporación del disolvente (aumento T, reducción P)
 - Adición de un tercer componente → precipitación
- La cristalización es una operación de separación, ya que los cristales obtenidos se han enriquecido en uno o más componentes respecto a la disolución

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

1. Introducción

Esquema de un proceso de cristalización



- La cristalización es una operación muy utilizada industrialmente: sal común, azúcar, sales inorgánicas, compuestos orgánicos, productos farmacéuticos, etc.

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

1. Introducción

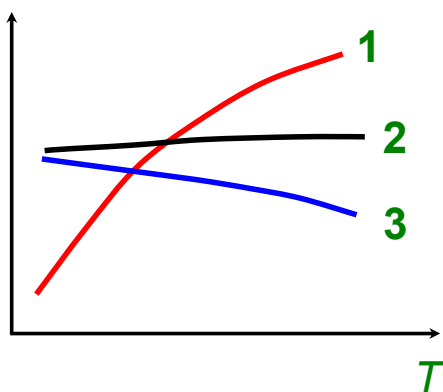
- Existen varios factores a considerar para que la cristalización sea comercialmente interesante:
 - Rendimiento y pureza de los cristales elevadas
 - Tamaño y forma de los cristales: se suelen demandar cristales grandes. A veces se requiere una forma especial
 - Uniformidad del tamaño de cristal: facilita el lavado y filtrado, con mínimo apelmazamiento
 - Grado de hidratación del cristal y sistema cristalino: una de las formas mejor que el resto

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

2. Equilibrio de cristalización

- El equilibrio en un proceso de cristalización se alcanza cuando la disolución está saturada de soluto
- Hay diferentes relaciones solubilidad-T:

Concentración



1: Solubilidad aumenta con T

2: Solubilidad indpte. de T

3: Solubilidad baja con T

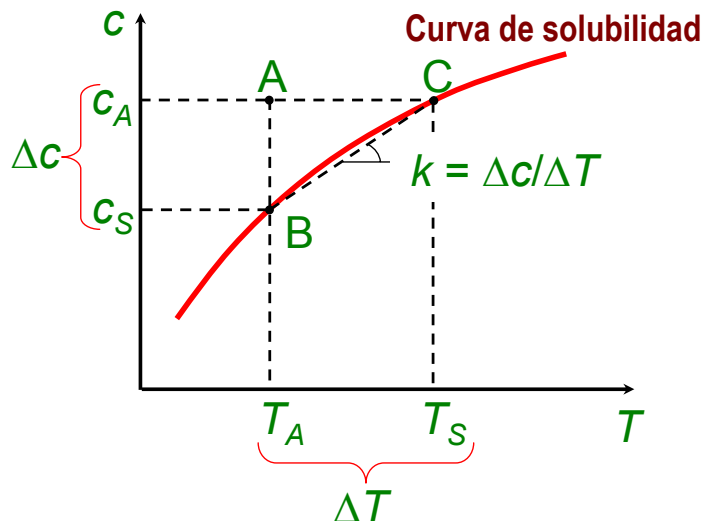
Correlación típica solubilidad (T)

$$\log c_s = A + \frac{B}{T} + C \log T$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

2. Equilibrio de cristalización

- Las variables más importantes en el equilibrio de cristalización son c y T . P influye poco
- Una disolución sobresaturada se identifica en un diagrama c - T (punto A):



Grado de sobresaturación:

a)

$$\Delta c = c_A - c_S(T_A)$$

b)

$$\Delta T = T_S(c_A) - T_A = \frac{1}{k} \Delta c$$

c)

$$\alpha = \frac{c_A}{c_S(T_A)}$$

d)

$$s = \frac{\Delta c}{c_S(T_A)} = \alpha - 1$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

2. Equilibrio de cristalización

- El grado de sobresaturación necesario para que la cristalización sea espontánea depende del sistema:
 - Para azúcar en agua: $\alpha = 1,5-2$
 - Para NaCl en agua: $\alpha \cong 1$
- Existe equilibrio metaestable para el azúcar en agua para $1 < \alpha < 1,5$. Se debe al mecanismo de cristalización (dos etapas):

1) **Nucleación**: formación de las primeras entidades cristalinas estables



2) **Crecimiento**: los núcleos crecen para dar cristales



⋮



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

2. Equilibrio de cristalización

- La estabilidad de un cristal en una disolución saturada es proporcional a su tamaño
- Se distinguen tres zonas en un diagrama concentración-solubilidad:



Zona lábil: se produce crecimiento y nucleación

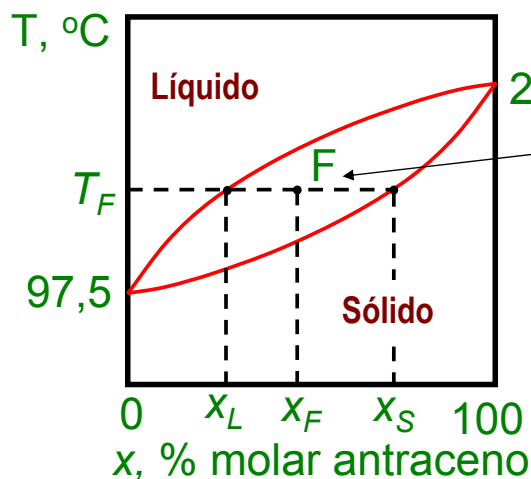
Zona metaestable: no hay nucleación pero sí crecimiento

Zona no saturada: no hay ni nucleación ni crecimiento

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

3. Diagramas de fases en cristalización

- De acuerdo con la regla de fases, para un sistema binario:
$$G.L. = C - F + 2 = 2 \text{ comp.} - 2 \text{ fases} + 2 = 2$$
- Dado que P es constante, sólo hay un grado de libertad. El diagrama T-x del sistema fenantreno-antraceno es:

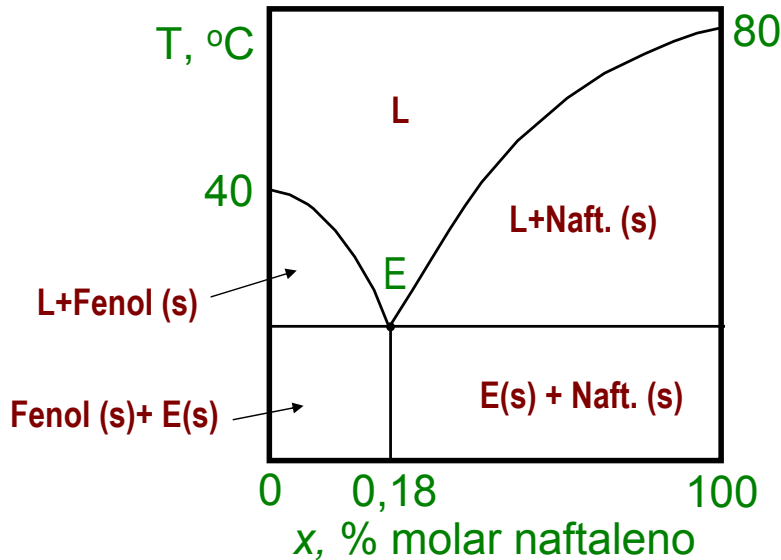


Una mezcla con composición x_F y temperatura T_F se divide en dos fases (líquido y sólido)

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

3. Diagramas de fases en cristalización

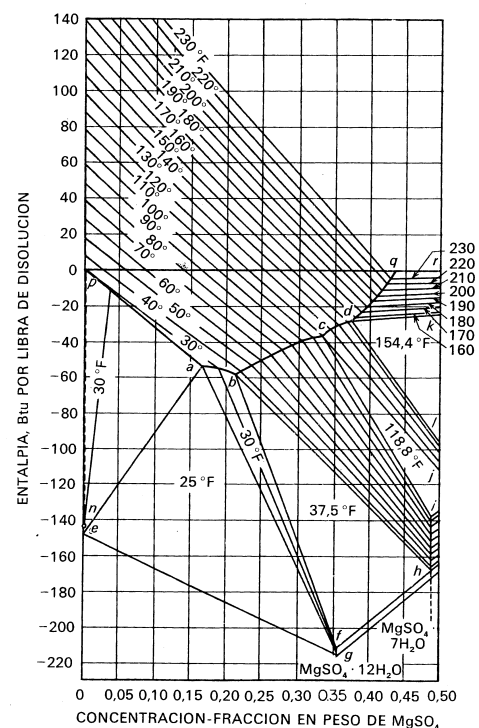
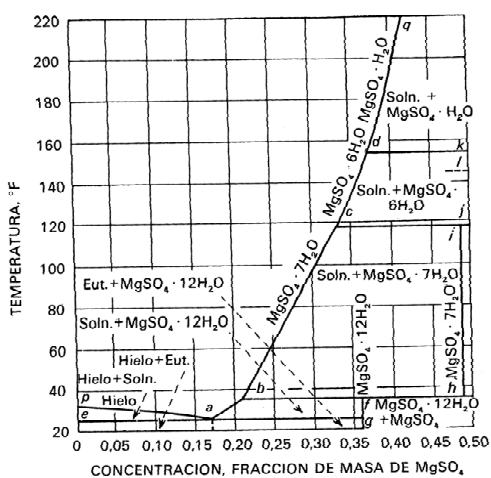
- Un segundo tipo es el que presenta un eutéctico simple
- Un eutéctico es una fase sólida que está formada por la mezcla física de dos fases sólidas. Un ejemplo se da en el sistema fenol-naftaleno



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

3. Diagramas de fases en cristalización

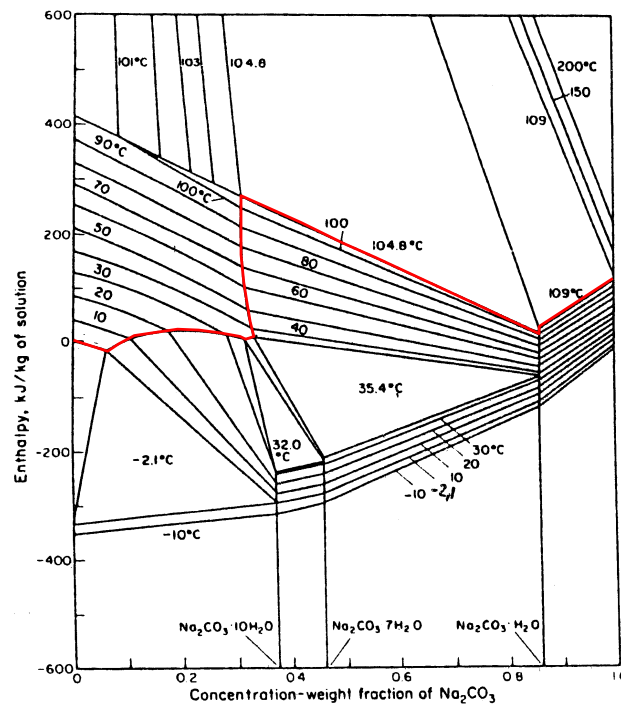
Diagramas T-x y H-x para el sistema $MgSO_4-H_2O$



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

3. Diagramas de fases en cristalización

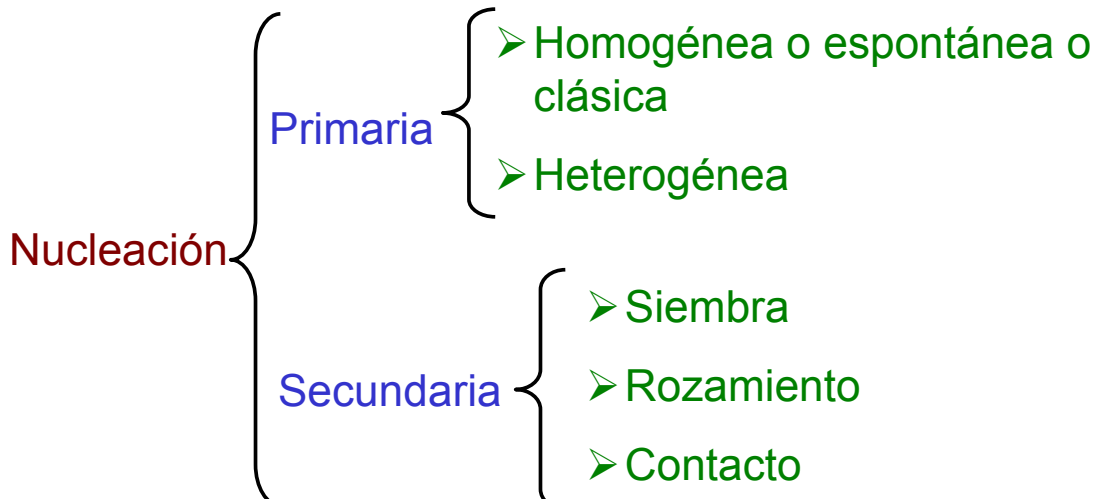
Diagrama H-x para el sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

- El mecanismo de cristalización incluye dos etapas: nucleación y crecimiento
- La **nucleación** se define como la creación de partículas sólidas cristalinas estables dentro de una disolución sobresaturada



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Nucleación primaria: Nucleación homogénea

- Analizamos como varía la energía libre por cada cristal formado, que es $G = G_{TOTAL} / n^\circ$ de cristales
- G sólo depende de r (tamaño del cristal esférico)
- Disolución inicial, $G = 0$. Por tanto:

$$G(r) = \underbrace{4\pi r^2 \sigma}_{\text{Energía debida a la creación de una nueva superficie}} + \underbrace{\frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{\Delta G_{crist}}{V_M} \right)}_{\text{Energía debida a la unión de moléculas en el cristal}} \left(\frac{\text{energía}}{\text{cristal}} \right)$$

Energía debida a la creación de una nueva superficie

Energía debida a la unión de moléculas en el cristal

4. Mecanismo y cinética

Nucleación homogénea

- A partir de razonamientos termodinámicos:

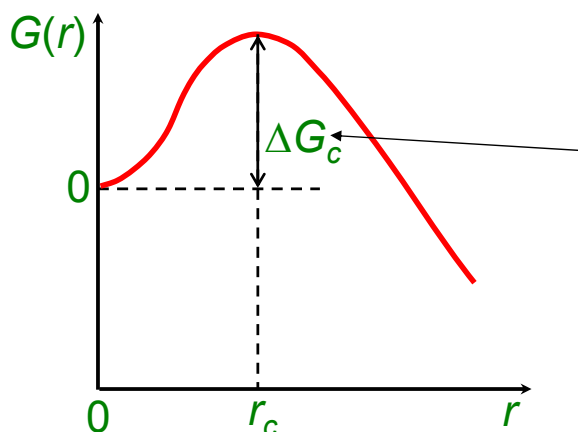
$$-\Delta G_{crist} = \nu RT \ln \frac{C}{C_s}$$

$\nu = n^\circ$ de moles de partículas por mol de electrolito neutro

No electrolito: $\nu = 1$

KCl : $\nu = 2$

- Así, $G(r)$ es:



Energía de activación para la formación de núcleos ($r > r_c$)

4. Mecanismo y cinética

Nucleación homogénea

- A partir de $G(r)$, se calcula r_c :

$$\frac{dG}{dr} = 0 \quad \longrightarrow \quad r_c = \frac{2\sigma V_M}{RT \nu \ln\left(\frac{c}{c_s}\right)}$$

Ecuación de Kelvin

- La velocidad de formación de núcleos:

Número de Avogadro

$$J \left(\frac{\text{núcleos}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right) = C \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{kT}\right) = C \exp\left(\frac{-\Delta G_c N_a}{RT}\right)$$

Constante de Boltzmann

4. Mecanismo y cinética

Nucleación homogénea

- Calculando $\Delta G_c = G(r_c(c/c_s))$ y sustituyendo:

$$J = C \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3 V_M^2 N_a}{3\nu^2 (RT)^3 \left(\ln\left(\frac{c}{c_s}\right)\right)^2}\right) = \text{Velocidad de nucleación homogénea}$$

C = factor de frecuencia (proporcional al nº de choques moleculares por segundo)

- La velocidad depende de σ y de c/c_s

4. Mecanismo y cinética

Nucleación homogénea

- Analizamos de forma cuantitativa la ecuación de la velocidad de nucleación homogénea
 - C : Es difícil de estimar con exactitud. Se suele tomar como 10^{25} nucleos/cm³/s
 - σ : También es difícil de estimar. Oscila entre 80 y 100 ergios/cm²
- En cristalizadores reales la cristalización homogénea es despreciable, ya que con grados de saturación realistas, la velocidad de nucleación es prácticamente cero
- No obstante, en las reacciones de precipitación, este mecanismo sí puede ocurrir

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Nucleación heterogénea

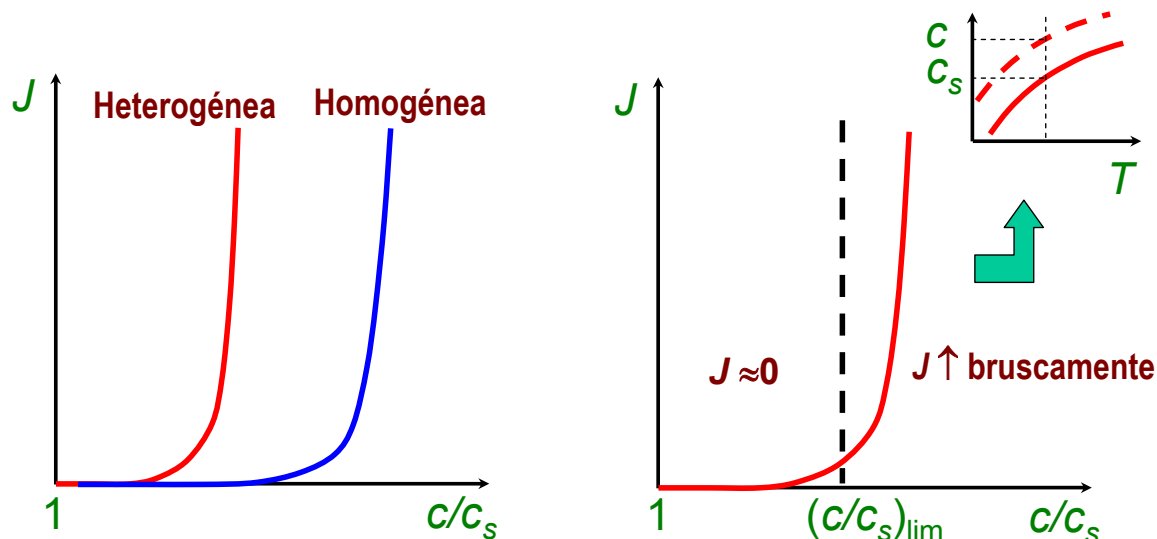
- La nucleación homogénea es bastante improbable en cristalizadores reales
- Una variable que afecta mucho a la velocidad de nucleación es la tensión interfacial, σ
- En cristalizadores reales, existen impurezas, imperfecciones y rugosidades en las paredes, etc., que reducen σ (de 80-100 ergios/cm² a 2-3 ergios/cm²)
- Esto hace que la nucleación ocurra a valores de c/c_s más bajos que los predichos por la teoría de nucleación homogénea
- Cuando la nucleación ocurre debido a este mecanismo se denomina **nucleación heterogénea**

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Nucleación heterogénea

- La diferencia entre la nucleación homogénea y heterogénea se manifiesta en las diferentes velocidades de nucleación



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Nucleación heterogénea

- La expresión teórica deducida anteriormente no es útil para el diseño de cristalizadores. Se emplean ecuaciones empíricas del tipo

$$J = k \Delta c^i = k(c - c_s)^i$$

k = constante de velocidad
 i = orden de nucleación. Oscila entre 2 (heterogénea) y 9 (homogénea)

Nucleación secundaria

- Es la nucleación que ocurre a partir de cristales ya presentes en el medio. Existen varios tipos:
 - **Nucleación por siembra:** La disolución de partida se carga con cristales ya formados para acelerar la cristalización

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Nucleación secundaria

- **Nucleación por rozamiento:** Se produce debido a que el flujo turbulento de la disolución sobresaturada sobre la superficie de los cristales en crecimiento arranca embriones y núcleos recientemente unidos a la superficie
- **Nucleación por contacto:** Se produce por el choque de los cristales entre sí, con el agitador, paredes, etc, desprendiendo cristales de pequeño tamaño. Influyen dos variables:
 - *Energía de impacto:* La rotura de cristales ocurre fácilmente. Si los núcleos formados por el impacto tienen un tamaño superior al crítico crecerán, sino desaparecerán
 - *Sobresaturación:* La velocidad de nucleación por contacto es proporcional a Δc (0-3) en vez de Δc (2-9)

4. Mecanismo y cinética

Nucleación secundaria

- Los modelos que se emplean para cuantificar la velocidad de nucleación secundaria son del tipo:

$$J = K \cdot M_T^j \cdot N^l \cdot \Delta c^b$$

K = constante

M_T = concentración del magma (kg cristales/volumen o peso disolución)

N = velocidad de agitación

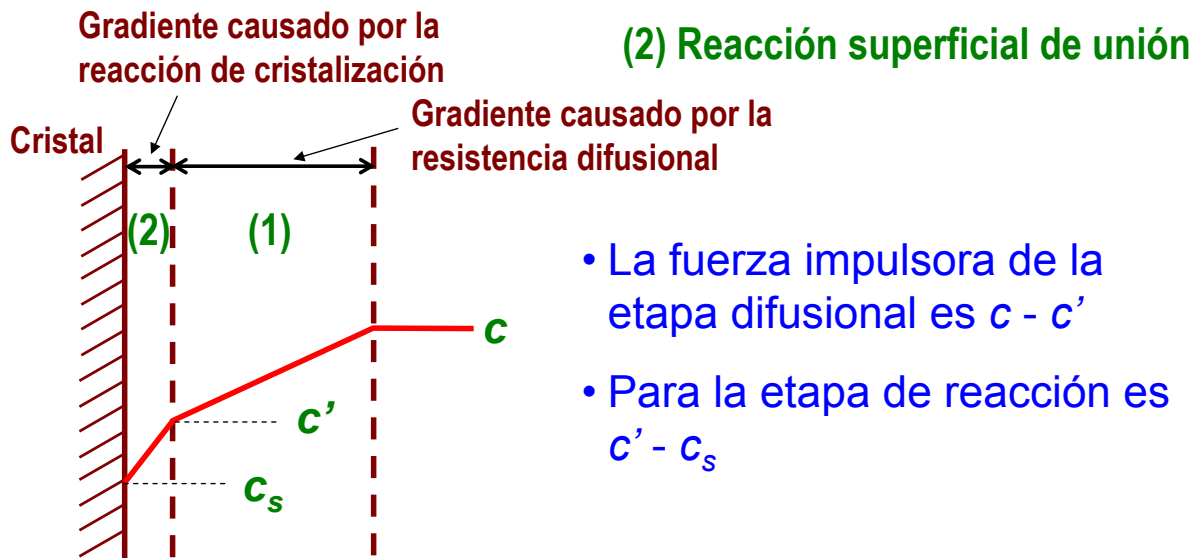
Δc = sobresaturación ($c - c_s$)

j, l, b = parámetros empíricos que dependen de las condiciones de operación

4. Mecanismo y cinética

Crecimiento de cristales

- El crecimiento de cristales se produce por incorporación de especies disueltas alrededor de los núcleos cristalinos
- Incluye dos etapas en serie: (1) **Transporte externo**



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Crecimiento de cristales

- La velocidad de aumento de la masa de un cristal es:

Velocidad de aumento de la masa de un cristal, $\frac{\text{kg}_{\text{cristal}}}{\text{s}}$, $\frac{dm_c}{dt} = k_l A_c (c - c') = k_s A_c (c' - c_s) = \frac{A_c (c - c_s)}{\frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_s}} = A_c k_{\text{global}} \Delta C^g$ $1 < g < 2$

k_l = Coeficiente individual de transferencia de materia

k_s = Coeficiente de transferencia para la reacción superficial (aproximación lineal)

A_c = Área externa del cristal

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

4. Mecanismo y cinética

Crecimiento de cristales

- Se emplean las siguientes expresiones para relacionar el volumen y área del cristal con la dimensión característica:

$$m_c = \rho_c a L^3 \quad a, b = \text{Factores de forma volumétrico y superficial}$$

$$A_c = 6bL^2 \quad \rho_c = \text{densidad del cristal}$$

- La velocidad de crecimiento (velocidad lineal, G) es:

$$G = \frac{dL}{dt}$$

Factor de forma

- La relación de G con dm_c/dt

$$\frac{1}{A_c} \frac{dm_c}{dt} = \frac{1}{6bL^2} \frac{d(\rho_c a L^3)}{dt} = \frac{\rho_c a G}{2b} = \frac{\rho_c G}{2\lambda}$$

4. Mecanismo y cinética

Crecimiento de cristales

- Teniendo en cuenta la relación entre dm_c/dt y Δc :

$$G = \frac{2\lambda}{\rho_c} k_{global} \Delta c^g$$

- Para Δc constante,

$$G = \text{constante}$$

- Esta ecuación se denomina **ley del incremento de L** , según la cual la velocidad de crecimiento es independiente del tamaño del cristal
- Es un modelo sencillo que simplifica los cálculos cuando es aplicable

4. Mecanismo y cinética

Crecimiento de cristales

- Teniendo en cuenta la relación entre dm_c/dt y Δc

$$G = G_0(1 + \gamma L)^b$$

G_0 = Velocidad de crecimiento de los núcleos

b = Exponente empírico (< 1)

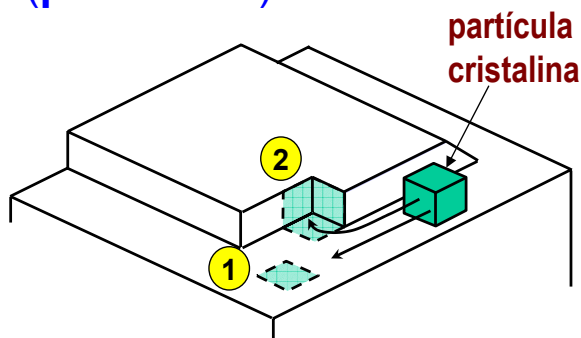
$$\gamma = (G_0 t_R)^{-1}$$

- t_R es el tiempo de residencia en el cristalizador (continuo)

4. Mecanismo y cinética

Mecanismo del crecimiento de cristales

- El mecanismo de crecimiento de cristales es un proceso difícil de modelar debido a su complejidad
- Las primeras teorías postulaban que el crecimiento de la cara de un cristal ocurría capa a capa
- Según estas teorías, es necesario alcanzar grados de sobresaturación elevados para vencer la tensión superficial (**posición 1**)

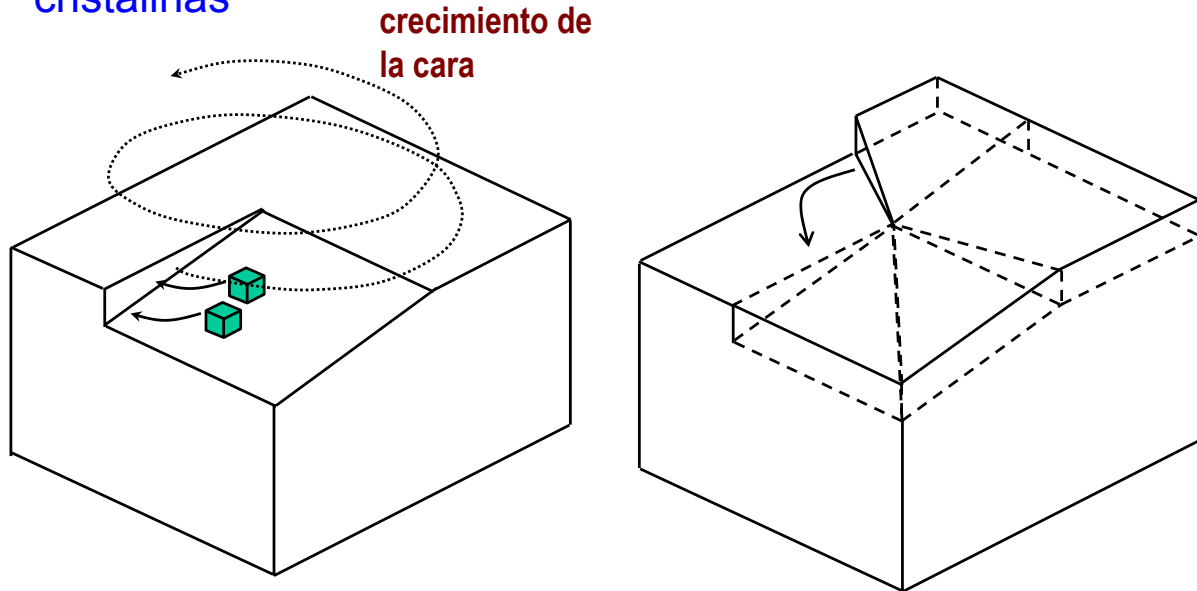


- En realidad, la sobresaturación necesaria no es tan alta (**posición 2**)

4. Mecanismo y cinética

Teoría de la dislocación de tornillo

- Supone que las caras no son perfectas, sino que tienen dislocaciones, en las cuales se van uniendo partículas cristalinas



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

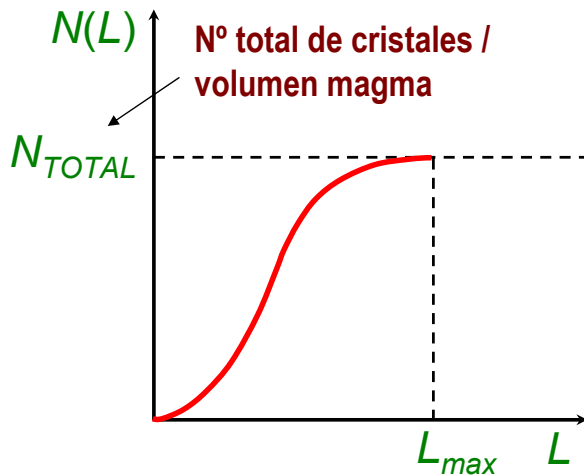
- El cálculo del rendimiento de cristalización no revela nada sobre la distribución de tamaños de producto
- La distribución de tamaños de cristales depende de las velocidades relativas de nucleación y crecimiento, y del tiempo
- La distribución de tamaños de cristales se obtiene de forma cuantitativa mediante los balances de población
- Los balances de población consideran la variación del número de cristales de tamaño comprendido en un intervalo determinado
- Los balances de población se describen mediante funciones de distribución

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

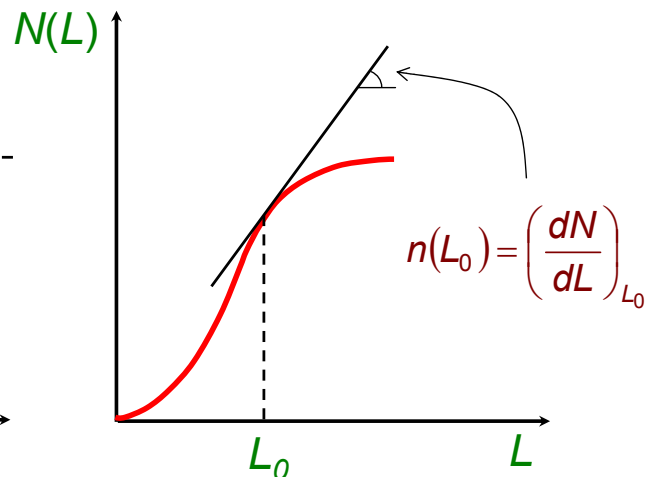
- Se define la distribución acumulativa de tamaños como:

$N(L)$ = nº de cristales con tamaño $\leq L$ por unidad de volumen



- Se define la función densidad de población:

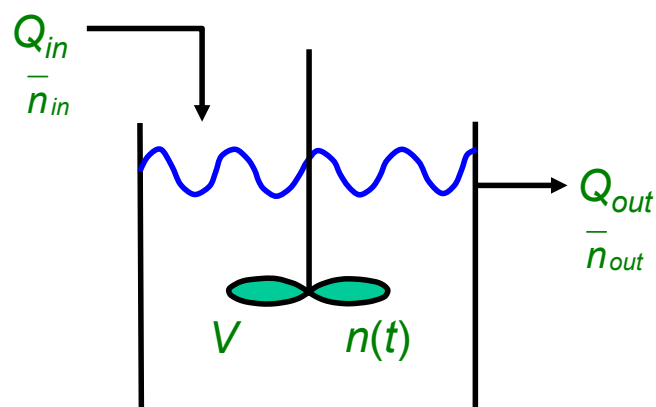
$n(L) = (dN/dL)_L$ = nº de cristales con tamaños entre L y $L + dL$ por unidad de volumen, dividido por dL



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

- Aplicamos estas funciones a un cristizador continuo



- Consideramos el balance de población para $L_1 < L < L_2$, $\Delta L = L_2 - L_1$
- Para un instante t , $\bar{n}_{inicial}$ entre L_1 y L_2 en el cristizador
- Para $t + \Delta t$, la densidad de población es \bar{n}_{final}

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

- El número de cristales que entra en el intervalo al crecer:

$$V \underbrace{\left(\frac{dL}{dt}\right)_{L_1}}_{G_1} \underbrace{\left(\frac{dN}{dL}\right)_{L_1}}_{n_1} \Delta t$$

- Y los que salen:

$$V \underbrace{\left(\frac{dL}{dt}\right)_{L_2}}_{G_2} \underbrace{\left(\frac{dN}{dL}\right)_{L_2}}_{n_2} \Delta t$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

- El balance total de cristales es:

$$V \underbrace{(\overline{n_{final}} - \overline{n_{inicial}})}_{\text{Variación del n° de cristales en el intervalo } L_1 < L < L_2 \text{ en } \Delta t} \Delta L = V \underbrace{\Delta t (G_1 n_1 - G_2 n_2)}_{\text{(Entran-salen) debido al crecimiento de cristales}} +$$

Variación del n° de cristales en el intervalo $L_1 < L < L_2$ en Δt

(Entran-salen) debido al crecimiento de cristales

$$+ \underbrace{Q_{in} \overline{n_{in}} \Delta L \Delta t - Q_{out} \overline{n_{out}} \Delta L \Delta t}_{\text{(Entran-salen) debido a las corrientes que entran y salen del cristalizador}}$$

$$\times \frac{1}{\Delta L \Delta t} \quad \downarrow$$

(Entran-salen) debido a las corrientes que entran y salen del cristalizador

$$V \frac{(\overline{n_{final}} - \overline{n_{inicial}})}{\Delta t} = V \frac{(G_1 n_1 - G_2 n_2)}{\Delta L} + Q_{in} \overline{n_{in}} - Q_{out} \overline{n_{out}}$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

- Haciendo $\Delta L \rightarrow 0$ y $\Delta t \rightarrow 0$

$$V \left(\frac{dn}{dt} \right)_L = -V \left(\frac{d(Gn)}{dL} \right)_L + Q_{in} n_{in}(L) - Q_{out} n_{out}(L)$$

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- En este apartado aplicamos la ecuación obtenida para el balance general de población a un caso particular: **MSMPR** (Mixed Suspension Mixed Product Removal)
- Estrictamente, en estos cristalizadores se cumplen las siguientes condiciones:
 - Estado estacionario
 - No hay clasificación de producto y cristales salen en equilibrio

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- No hay cristales en la corriente de alimentación ($n_{in} = 0$)
- Volumen de magma constante
- Sobresaturación uniforme (Δc constante)
- No hay ruptura de cristales
- G no es función de L
- $Q_{in} = Q_{out}$ ($\rho_{in} = \rho_{out}$)
- El balance general se simplifica a:

$$0 = G \frac{dn}{dL} + \frac{Q}{V} n \Rightarrow \frac{dn}{dL} = \frac{-Q}{VG} n = \frac{-1}{Gt_R} n$$

← Tiempo de residencia

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

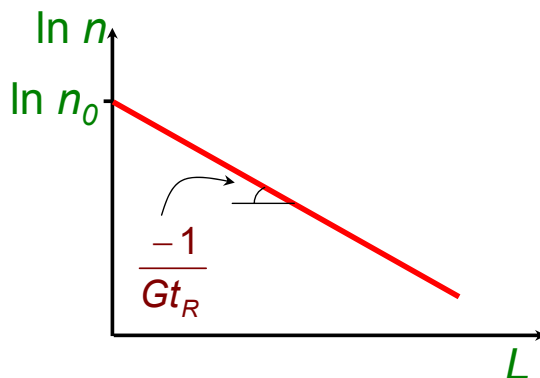
5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = \int_0^L \frac{-1}{Gt_R} dL \Rightarrow n = n_0 \exp\left(\underbrace{\frac{-L}{Gt_R}}_z\right) = n_0 \exp(-z)$$

Densidad de población de cristales con tamaño cero (núcleos)

z (longitud adimensional)



➤ A partir de datos experimentales de n vs. L en un cristalizador MSMPR se puede estimar n_0 y G

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- Otro parámetro que se puede calcular es la velocidad de nucleación en el cristalizador

$$J \left(\frac{\text{núcleos}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right) = \left(\frac{dN}{dt} \right)_{L=0} = \left(\frac{dN}{dL} \right)_{L=0} \left(\frac{dL}{dt} \right) = n_0 G$$

- También se puede calcular el nº total de cristales y el área total de los cristales por unidad de volumen de magma

$$\frac{n^\circ \text{ total}}{V} = \int_0^\infty n dL = \int_0^\infty n_0 \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right) dL = n_0 Gt_R$$

$$\frac{A_{TOTAL}}{V} = \int_0^\infty \underbrace{6bL^2}_{\text{Área de un cristal con tamaño } L} n_0 \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right) dL = 12bn_0 (Gt_R)^3$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- La masa total de cristales por unidad de volumen de magma

$$\frac{\text{masa total de cristales}}{V} = \int_0^{\infty} m(L)n(L)dL =$$

\swarrow Masa de un cristal con tamaño L

$$= \int_0^{\infty} \rho_c a L^3 n_0 \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right) dL = 6\rho_c a n_0 (Gt_R)^4$$

- La función $N(L)$ es

$$N(L) = \int_0^L n dL = \int_0^L n_0 \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right) dL = -n_0 Gt_R \int_0^L \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right) d\left(\frac{-L}{Gt_R}\right)$$

$$= -n_0 Gt_R \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right) \Big|_0^L = n_0 Gt_R \left(1 - \exp\left(\frac{-L}{Gt_R}\right)\right)$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- Para caracterizar las distribuciones de número, tamaño, superficie y masa se emplea el método de los momentos
- Un momento de orden j para una función de densidad de población se define como:

$$\mu_j = \frac{\int_0^z n z^j dz}{\int_0^{\infty} n z^j dz} \xrightarrow{\text{MSMPR}} \mu_j = \frac{\int_0^z \exp(-z) z^j dz}{\int_0^{\infty} \exp(-z) z^j dz}$$

Significado físico de un momento = $\frac{\text{Suma de una propiedad para todos los cristales con tamaño entre 0 y } z}{\text{Suma de la propiedad para todos los cristales}}$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- $j = 0$; la propiedad es el número de cristales
 - $j = 1$; la propiedad es la longitud de los cristales
 - $j = 2$; la propiedad es el área externa de los cristales
 - $j = 3$; la propiedad es el volumen o la masa de cristales, ya que el volumen y la masa son proporcionales
- Las ecuaciones resultantes son:

$$\begin{aligned}\mu_0 &= 1 - \exp(-z) & \mu_2 &= 1 - \left(1 + z + \frac{z^2}{2}\right) \exp(-z) \\ \mu_1 &= 1 - (1 + z) \exp(-z) & \mu_3 &= 1 - \left(1 + z + \frac{z^2}{2} + \frac{z^3}{6}\right) \exp(-z)\end{aligned}$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- Para cada propiedad, podemos obtener la función de densidad correspondiente, que es una medida de cuanta propiedad hay para cada valor de z

función de densidad de propiedad $j = \frac{d\mu_j}{dz}$; si $\left(\frac{d\mu_j}{dz}\right)_{z_0} \uparrow$

\Rightarrow hay mucha propiedad j para el tamaño z_0

- Matemáticamente;

$$\begin{aligned}\frac{d\mu_0}{dz} &= \exp(-z) & \frac{d\mu_2}{dz} &= \frac{z^2}{2} \exp(-z) \\ \frac{d\mu_1}{dz} &= z \exp(-z) & \frac{d\mu_3}{dz} &= \frac{z^3}{6} \exp(-z)\end{aligned}$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Funciones de distribución para un cristalizador MSMPR

- El valor máximo de la una distribución de densidad j nos indica para que tamaño la propiedad j es máxima

Función de densidad de población

Valor de z que hace la función máxima

$$\frac{d\mu_0}{dz} = \exp(-z)$$

$$z = 0 \longrightarrow$$

Los núcleos son los cristales más numerosos

$$\frac{d\mu_1}{dz} = z \exp(-z)$$

$$z = 1 \longrightarrow$$

Son los cristales, que sumando sus longitudes, conducen a una longitud máxima

$$\frac{d\mu_2}{dz} = \frac{z^2}{2} \exp(-z)$$

$$z = 2 \longrightarrow$$

Son los cristales, que sumando sus áreas, conducen a un área máxima

$$\frac{d\mu_3}{dz} = \frac{z^3}{6} \exp(-z)$$

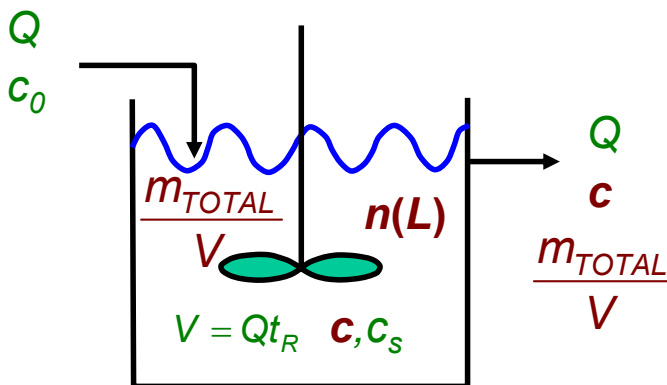
$$z = 3 \longrightarrow$$

Son los cristales, que sumando sus masas, conducen a una masa máxima

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Diseño simplificado de un cristalizador MSMPR

- Los balances de materia y energía y el de población no son independientes, porque Δc influye en ambos
- Analizamos cómo se acoplan el balance de materia y el de población en un cristalizador MSMPR



$$J = k(c - c_s)^i$$

$$G = \frac{2\lambda}{\rho_c} k_{global} (c - c_s)^g$$

$$\frac{dm_{TOTAL}}{dt} = A_{TOTAL} \frac{\rho_c G}{2\lambda}$$

5. Balances de población y distribuciones de tamaño de cristales

Diseño simplificado de un cristalizador MSMPR

- Con J y G se calcula n_0 , y A_{TOTAL}

$$n_0 = \frac{J}{G} \quad A_{TOTAL} = 12(Gt_R)^3 V b n_0$$

- El balance de materia es:

$$Q(c_0 - c) = \frac{dm_{TOTAL}}{dt} = A_{TOTAL}(c) \frac{\rho_c G(c)}{2\lambda}$$

- Resolviendo c , se obtiene n_0 , G , y la concentración de cristales,

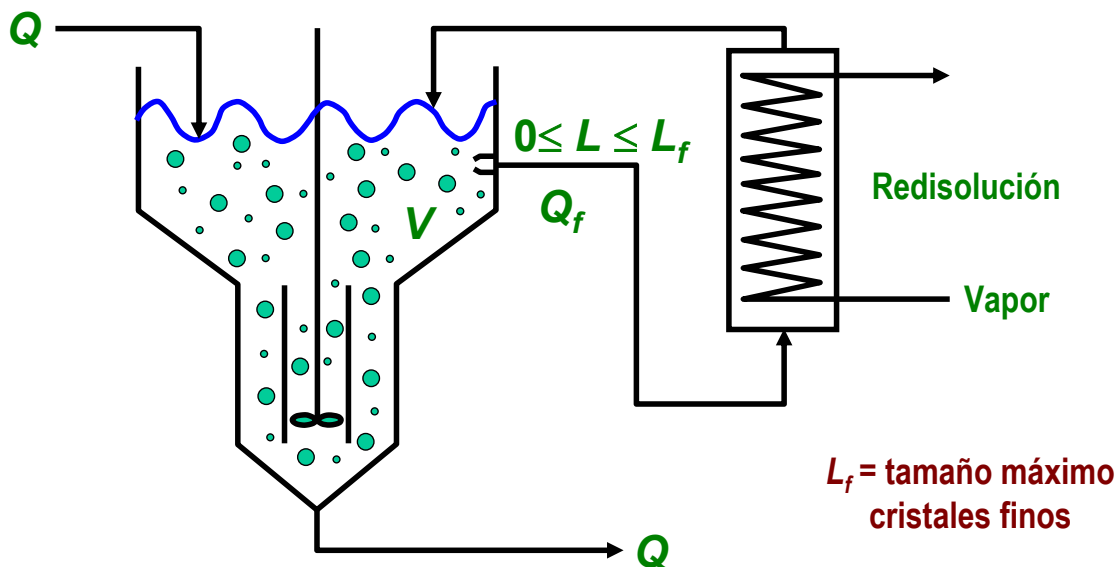
$$\frac{m_{TOTAL}}{V} = 6\rho_c a n_0 (Gt_R)^4 = c_0 - c$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Eliminación de finos

- El objetivo de eliminar los cristales pequeños (finos) es reducir el número de partículas presentes



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Eliminación de finos

- Se pueden aplicar dos balances de población por separado

$$0 \leq L \leq L_f \quad \frac{dn}{dL} + \frac{n}{G_2 \left(\frac{V}{Q + Q_f} \right)} = 0 \quad t_{R_f} = \frac{V}{Q + Q_f}$$

Velocidad de crecimiento con la retirada de finos G_2

G_1 = Velocidad de crecimiento MSMPR (sin retirada)

$$L > L_f \quad \frac{dn}{dL} + \frac{n}{G_2 \left(\frac{V}{Q} \right)} = 0 \quad t_{R_g} = \frac{V}{Q}$$

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Eliminación de finos

$$0 \leq L \leq L_f \quad n = n_0 \exp\left(\frac{-L}{G_2 t_{R_f}}\right)$$

$$L > L_f \quad \int_{n(L_f)}^n \frac{dn}{n} = \int_{L_f}^L \frac{-1}{G_2 t_{R_g}} dL \Rightarrow n = n(L_f) \exp\left(\frac{-(L - L_f)}{G_2 t_{R_g}}\right)$$

- Puesto que la densidad de población debe ser continua para $L = L_f$

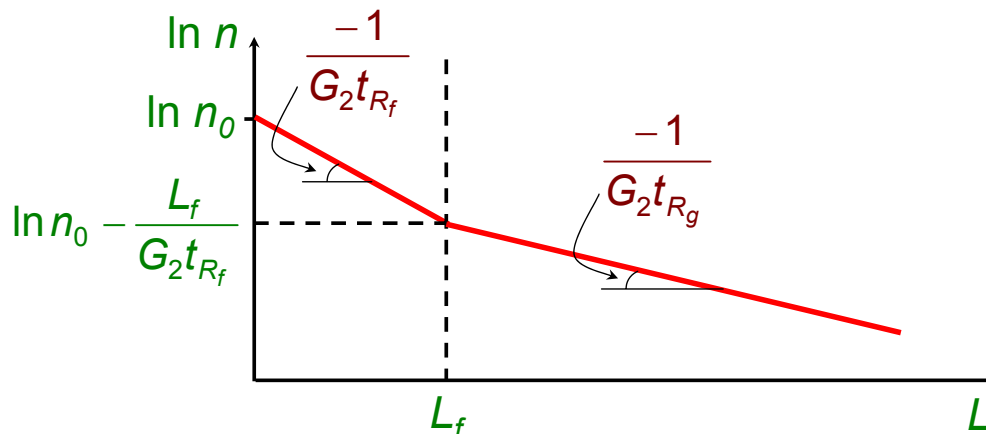
$$n(L_f) = n_0 \exp\left(\frac{-L_f}{G_2 t_{R_f}}\right)$$

$$L > L_f \quad n = n_0 \exp\left(\frac{-L_f}{G_2 t_{R_f}}\right) \exp\left(\frac{-(L - L_f)}{G_2 t_{R_g}}\right)$$

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Eliminación de finos

- Representando;



- Se trabaja en condiciones en las que la concentración de finos es despreciable frente a la concentración total de cristales, por lo que la concentración total es igual a la de un cristalizador MSMPR con t_{Rg}

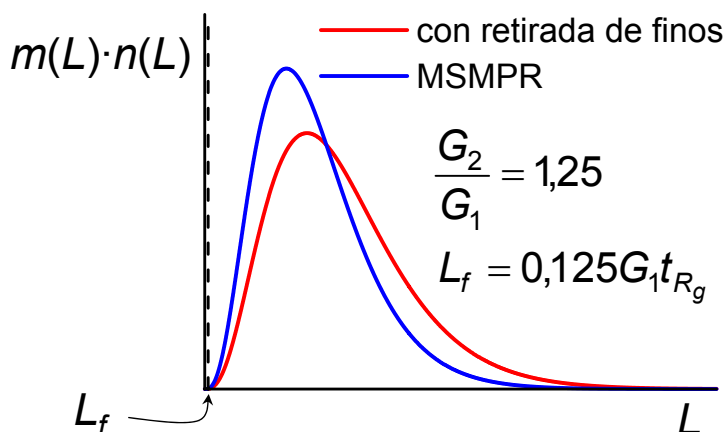
J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Eliminación de finos

- Otro factor que hay que tener en cuenta es la densidad de población en ambos cristalizadores

- Recordamos; $J = n_0 G$ $J \propto \Delta c^i$ $0 < i < 3$ $\left. \begin{array}{l} \\ G \propto \Delta c^g$ $1 < g < 2$ \end{array} \right\} n_0 \propto \Delta c^{i-g}

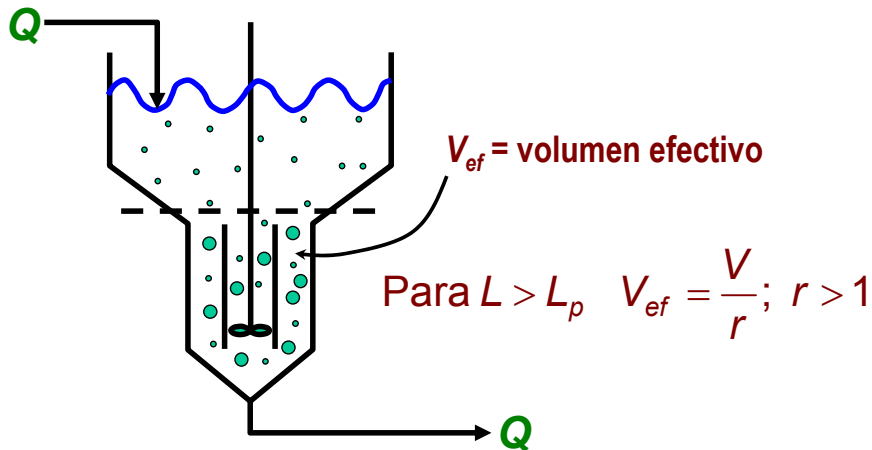


J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Retirada de producto clasificado

- La retirada de los cristales grandes a mayor velocidad constituye otra modificación de un cristalizador MSMPR
- Esto se consigue mediante una zona de sedimentación en el cristalizador donde los cristales grandes se concentran



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Retirada de producto clasificado

- Se realizan dos balances por separado

$$L \leq L_p \quad \frac{dn}{dL} + \frac{n}{G_2 t_R} = 0 \Rightarrow n = n_0 \exp\left(\frac{-L}{G_2 t_R}\right)$$

Velocidad de crecimiento con clasificación de producto

$$t_R = \frac{V}{Q}$$

$$L > L_p \quad \frac{dn}{dL} + \frac{n}{\frac{G_2 t_R}{r}} = 0 \Rightarrow n = n(L_p) \exp\left(\frac{-r(L - L_p)}{G_2 t_R}\right)$$

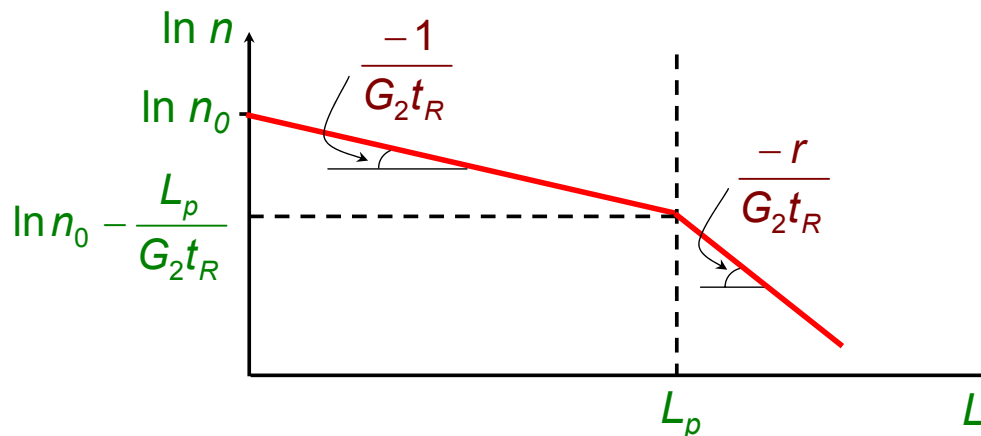
Condición de continuidad para $L = L_f \rightarrow n = n_0 \exp\left(\frac{-L_p}{G_2 t_R}\right) \exp\left(\frac{-r(L - L_p)}{G_2 t_R}\right)$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Retirada de producto clasificado

- Representando;

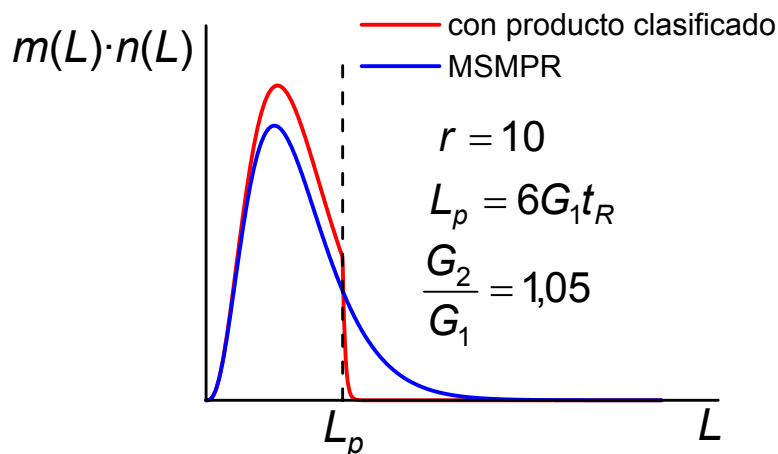


- Si comparamos un cristalizador con producto clasificado y un MSMPR con las mismas condiciones, tienen igual concentración de magma y densidad de núcleos

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Retirada de producto clasificado



- La retirada de producto clasificado produce una longitud más frecuente más grande (en masa) y una distribución de tamaños más estrecha

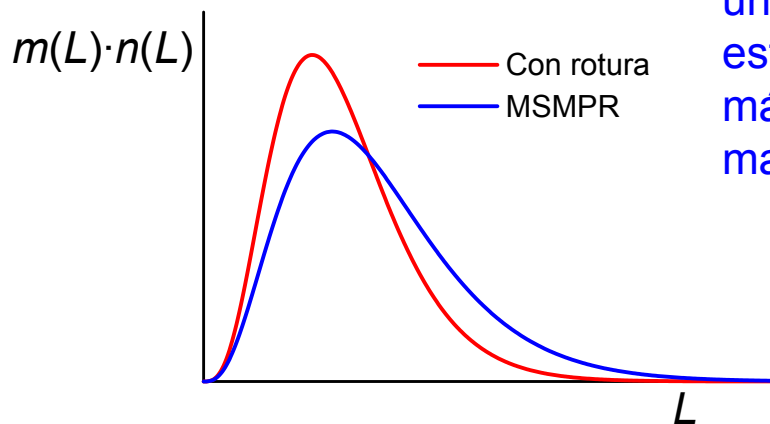
J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Ruptura de cristales

- Se considera mediante las denominadas funciones de velocidad de ruptura y aparición. El balance es ahora :

$$G \frac{dn}{dL} + \frac{n}{t_R} = f_{\text{aparición}}(L) - f_{\text{rotura}}(L)$$



- El efecto de la rotura es una distribución más estrecha con un tamaño más frecuente inferior (en masa)

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Velocidad de crecimiento dependiente del tamaño

- Cuando la velocidad de crecimiento depende del tamaño, se suele usar la expresión ya vista anteriormente:

$$G = G_0 (1 + \gamma L)^b \quad G_0 = \text{Velocidad de crecimiento de los núcleos}$$

$$\gamma = (G_0 t_R)^{-1} \quad b = \text{Exponente empírico } (< 1)$$

- El balance de población queda:

$$\frac{d(G \cdot n)}{dL} + \frac{n}{t_R} = 0$$

- La solución es

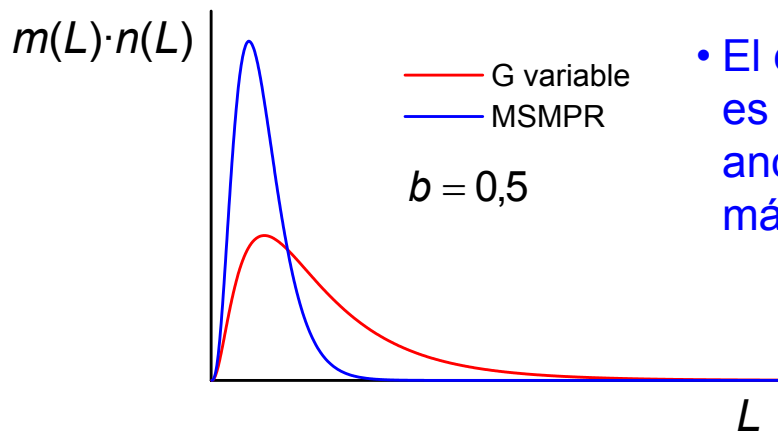
$$n(L) = n_0 \exp\left(\frac{1}{1-b}\right) \left(1 + \frac{L}{G_0 t_R}\right)^{-b} \exp\left[-\left(1 + \frac{L}{G_0 t_R}\right)^{1-b} / (1-b)\right]$$

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

5.1 Modificaciones del modelo MSMPR

Velocidad de crecimiento dependiente del tamaño

- La comparación de una distribución MSMPR con una con velocidad variable se muestra en la figura



- El efecto de G creciente es una distribución más ancha con un tamaño más frecuente mayor

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Factores que definen los cristalizadores para disolución

Régimen de funcionamiento {
➤ continuos
➤ por cargas

Método usado para alcanzar la sobresaturación {
➤ Enfriamiento
➤ Evaporación
➤ Vacío (enfriamiento adiabático)
➤ Adición de un tercer componente que reduce la solubilidad del producto deseado

Incorporación de sistemas de clasificación {
➤ Sin clasificación (no importa la distribución)
➤ Eliminación de finos
➤ Retirada de producto clasificado
➤ Ambos

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Factores que definen los cristalizadores para disolución

Sistemas de agitación	<ul style="list-style-type: none">➤ Estáticos (sin agitación)➤ Agitación interna➤ Agitación externa (bomba recirculación)➤ Ambos
Tipo de circulación	<ul style="list-style-type: none">➤ Estáticos (sin agitación)➤ Agitación interna➤ Agitación externa (bomba recirculación)➤ Ambos

- Este elevado número de factores hace que existan un gran variedad de cristalizadores con diferentes características

J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Cristalizadores por enfriamiento estáticos discontinuos

- El tipo más simple de cristizador, en el cual se introduce una disolución caliente y se deja enfriar
- Se obtienen cristales aglomerados, distribución amplia
- Son económicos, pero con baja productividad

Cristalizadores por enfriamiento agitados

- La instalación de un agitador conduce a una distribución de tamaños más uniforme, con cristales más pequeños y reduce el tiempo de operación
- Emplean camisas refrigerantes
- Tienen mayor coste de operación que los estáticos, pero mucha mayor productividad. Los costes de mano de obra son todavía altos

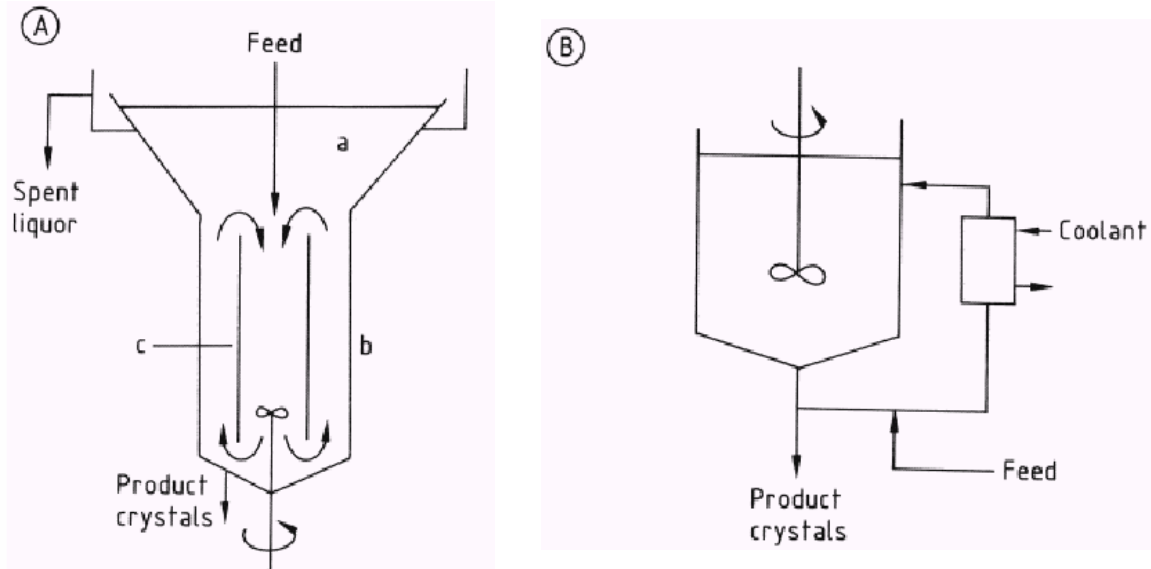
J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Cristalizadores por enfriamiento agitados

A) Circulación interna con tubo de aspiración; B) Circulación externa a través de un cambiador de calor

a) zona de calma, b) zona de crecimiento, c) tubo de aspiración



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Cristalizadores con evaporación

- Si la solubilidad no disminuye al bajar la temperatura, la sobresaturación puede conseguirse evaporando parte del disolvente
- La evaporación al aire libre se usa ampliamente para obtener sal común
- También se emplean evaporadores con múltiple efecto y circulación forzada
- Se trabaja con presión reducida para reducir el consumo de calor

Cristalizadores con vacío (enfriamiento adiabático)

- Operan con presión reducida pero sin aporte de calor externo
- La sobresaturación se consigue por evaporación y enfriamiento adiabático
- El calor sensible y el calor de cristalización se disipan produciendo evaporación y concentrando la disolución

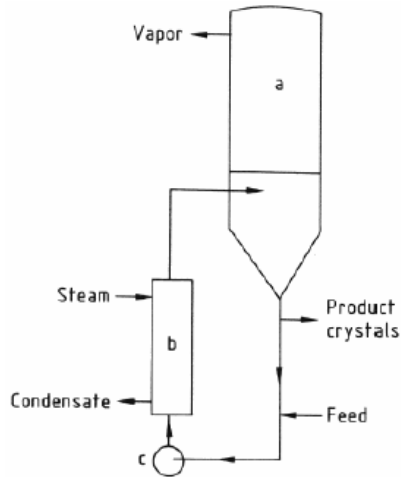
J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Cristalizadores continuos

Cristalizador Swenson con circulación forzada

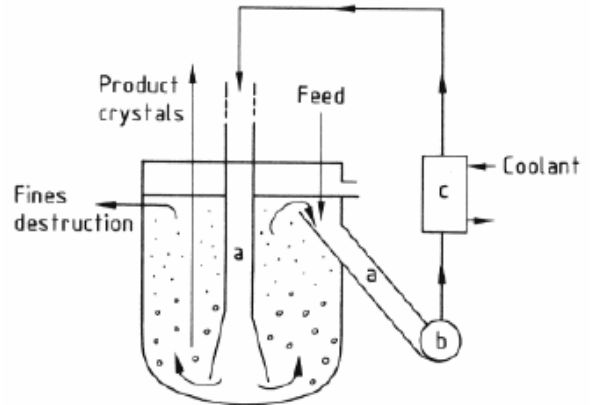
a) Evaporador; b) Cambiador; c) Bomba



- con circulación forzada
- de lecho fluidizado (Oslo)
- con tubo de aspiración

Cristalizador con enfriamiento de lecho fluidizado Oslo

a) Tubo guía ; b) Bomba; c) Cambiador



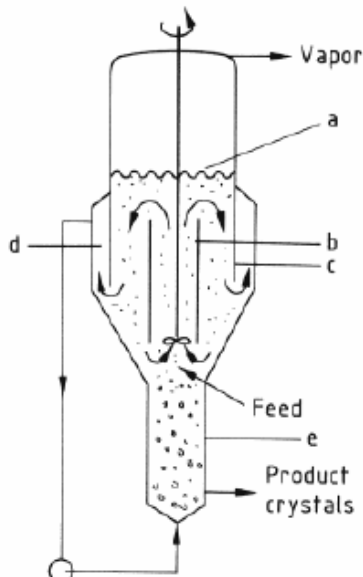
J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM

6. Equipo de cristalización

Cristalizadores continuos

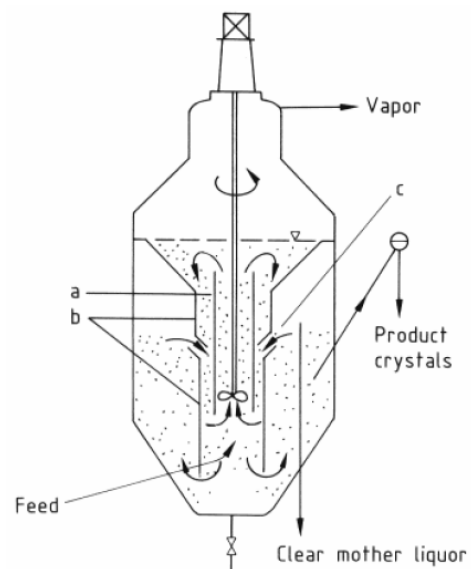
Cristalizador Swenson con tubo de aspiración y baffle (DTB)

a) superficie hirviente; b) tubo de aspiración; c) baffle; d) zona de calma; e) pie de elutriación



Cristalizador Standard-Messo con turbulencia

a) Tubo aspiración; b) Tubo guía; c) Ranura circular



J.A. Delgado, Departamento de Ingeniería Química, UCM