



“2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata”

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

OPCION I.- TESIS

TRABAJO PROFESIONAL

“SIMULACIÓN DE LA CRISTALIZACIÓN BATCH DE LAS ZONAS DE CONCENTRACIÓN EN AZÚCAR DE CAÑA ACOPLADAS A ECUACIONES MECANÍSTICAS DE VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO”

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

ING. SAUL ALEJANDRO CABRERA PALACIOS

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

CODIRECTOR DE TESIS:

DR. GALO RAFAEL URREA GARCÍA

ORIZABA, VER. MÉXICO

NOVIEMBRE 2019





EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Orizaba

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

FECHA : 17/09/2019

ASUNTO: Revisión de Trabajo Escrito

C. MARIO LEONCIO ARRIOJA RODRIGUEZ
JEFE DE LA DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACION.
P R E S E N T E

Los que suscriben, miembros del jurado, han realizado la revisión de la Tesis del (la) C. :

SAUL ALEJANDRO CABRERA PALACIOS

la cual lleva el título de:

"SIMULACION DE LA CRISTALIZACION BATCH DE LAS ZONAS DE CONCENTRACION EN AZUCAR DE CAÑA ACOPLADAS A ECUACIONES MECANISTICAS DE VELOCIDAD DE NUCLEACION Y CRECIMIENTO".

Y concluyen que se acepta.

A T E N T A M E N T E

PRESIDENTE : DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

SECRETARIO : DR. GALO RAFAEL URREA GARCIA

VOCAL : DRA. LETICIA LOPEZ ZAMORA

VOCAL SUP. : M.I. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTU

FIRMA
FIRMA
FIRMA
FIRMA

EGRESADO(A) DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

OPCION: I Tesis



Avenida Oriente 9 Núm. 852, Colonia Emiliano Zapata, C.P. 94320 Orizaba, Veracruz, México

Tel. 01 (272) 7 24 40 96, Fax. 01 (272) 7 25 17 28 e-mail: orizaba@itorizaba.edu.mx

www.orizaba.tecnm.mx




Declaración

Yo, Saul Alejandro Cabrera Palacios, certifico que esta tesis, que tiene una extensión de 101 cuartillas, ha sido escrita por mí y constituye el registro escrito del trabajo de tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química bajo la asesoría y dirección del Dr. Eusebio Bolaños Reynoso y el Dr. Galo Rafael Urrea García y no ha sido sometida en ningún otra institución previamente.


Fui admitido como estudiante de la maestría en Agosto 2015 y mi trabajo de tesis fue liberado para su impresión el 04 de Diciembre de 2019.


También declaro que, al presentar esta tesis, el Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Orizaba tiene permiso para publicarla en formato electrónico bajo las regulaciones propias de la institución y que si existe algún acuerdo de confidencialidad de la información lo haré saber en forma escrita para que se omitan las secciones correspondientes.

Fecha: 04 de Diciembre de 2019 Firma: 

Vo. Bo.

Asesor: Dr. Eusebio Bolaños Reynoso

Firma del asesor: 

	Formato de aviso de realización de acto protocolario para la titulación	Código: TecNM-AC-PO-006-03
	Referencia a la Norma ISO 9001:2015 8.5.1	Revisión: 0
		Página 1 de 1

Fecha: 09/12/2019

Opción: I Tesis

C. Integrantes del jurado

Presidente: DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO
 Secretario: DR. GALO RAFAEL URREA GARCIA
 Vocal: DRA. LETICIA LOPEZ ZAMORA
 Vocal Sup.: M.I. NORMA ALEJANDRA VALLEJO CANTU

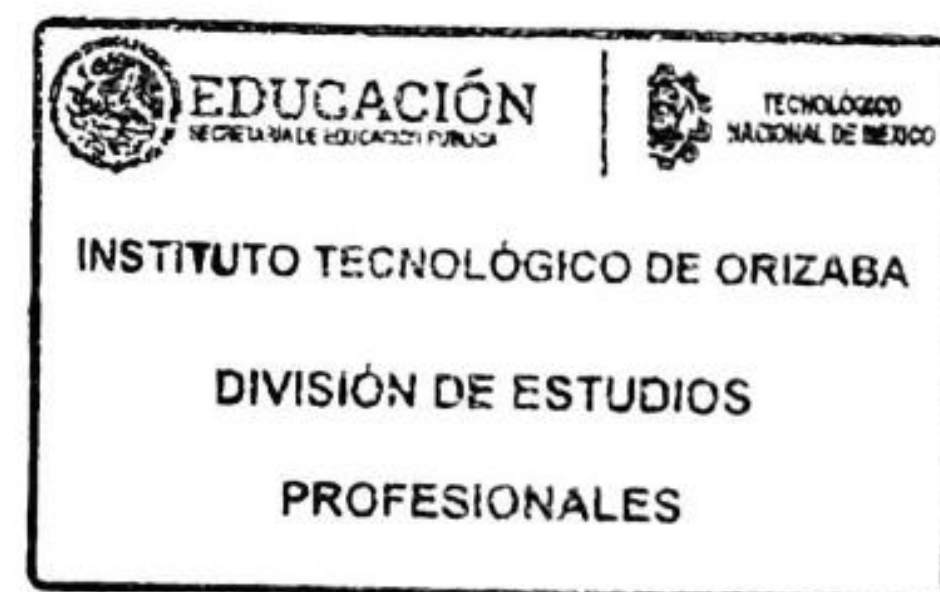
Por este medio le informo que el Acto de Recepción Profesional del
C. SAUL ALEJANDRO CABRERA PALACIOS
 con No. de control **M10010627** egresado del Instituto Tecnológico de Orizaba,
 pasante de la maestría en: **CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA**
 realizará el día: **Viernes 13 de Diciembre de 2019** a las **13:00** horas en
 la SALA AUDIOVISUAL de POSGRADO. Por lo que se pide su puntual asistencia.

OK
13:00
hrs
se
13:00 hrs

A T E N T A M E N T E

Delma Vargas Lopez
 L. I. DELMA VARGAS LOPEZ

Jefe de la División de Estudios Profesionales



- c.c.p. Archivo
- c.c.p. Candidato
- c.c.p. Recursos Humanos
- c.c.p. Departamento académico
- c.c.p. Departamento de Servicios Escolares

RESUMEN

SIMULACIÓN DE LA CRISTALIZACIÓN BATCH DE LAS ZONAS DE CONCENTRACIÓN EN AZÚCAR DE CAÑA ACOPLADAS A ECUACIONES MECANÍSTICAS DE VELOCIDAD DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO

Elaborada por: ING. SAUL ALEJANDRO CABRERA PALACIOS

Dirigida por: DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

DR. GALO RAFAEL URREA GARCÍA

La cristalización es un proceso de separación ampliamente utilizado para obtener cristales con una alta pureza a partir de una solución sobresaturada. La industria azucarera usa esta operación para la elaboración de su producto, sin embargo, presenta deficiencias en el manejo de esta técnica, principalmente en el control adecuado de las cinéticas de nucleación y crecimiento en la solución. En este trabajo se realizó la aplicación de modelos rigurosos a partir de propiedades fisicoquímicas y parámetros mecanísticos permitieron predecir el comportamiento fenomenológico de las cinéticas de velocidad de nucleación y crecimiento ante distintas condiciones de operación, además de predecir la zona metaestable, lo que establece un rango de cristalización más viable para la cristalización de azúcar de caña, favoreciendo la distribución de tamaño de cristal y masa de cristal formada. Se realizó un simulador en MATLAB el cual permite desarrollar diferentes configuraciones de variables, como es la cantidad de semilla sembrada, presión de vacío, así como diferentes constantes que permiten simular cristalizaciones bajo diferentes condiciones de operación. Su operación es flexible al permitir la configuración de distintas propiedades de la miel y el cristal (densidad, factor de forma, etc.). Su funcionalidad es mayor al tener la opción de emplear diferentes parámetros cinéticos y diferentes perfiles de enfriamiento. Se aplicó una metodología desarrollada para la optimización del perfil óptimo de temperatura, que fue adecuada debido a que MATLAB regresa valores de finalización satisfactorios, acorde a lo esperado en tiempos de simulación muy cortos (10 min), esto contribuye al desarrollo de trayectorias o perfiles robustos de operación para las variables más importantes y ayudan a minimizar la variabilidad en la calidad del producto de una carga batch. Por tal motivo, para esta investigación, se reporta una MCF final de 5162.3126 g y una DTC final de 357.7753 μm , teniendo un efecto significativo en el tamaño de cristal durante la cristalización.

ABSTRACT

SIMULATION OF BATCH CRYSTALLIZATION OF CONCENTRATION ZONES IN SUGAR CANE COUPLED TO MECHANISM EQUATIONS OF NUCLEATION SPEED AND GROWTH

By: ING. SAUL ALEJANDRO CABRERA PALACIOS

Advisor(s): DR. EUSEBIO BOLAÑOS REYNOSO

DR. GALO RAFAEL URREA GARCÍA

Crystallization is a separation process widely used to obtain crystals with a high purity in a supersaturated solution. The sugar industry uses this operation for the elaboration of its product, nevertheless it has deficiencies in the handling of this technique, mainly in the adequate control of nucleation kinetics and growth in the solution. In this work, the application of rigorous models based on physicochemical properties and mechanistic parameters allowed to predict the phenomenological behavior of the kinetics of nucleation speed and growth before different operating conditions, besides predicting the metastable zone, which establishes a more viable crystallization range for the crystallization of cane sugar, favoring the distribution of crystal size and formed glass mass. A simulator was made in MATLAB which allows to develop different configurations of variables, such as the amount of seed sown, vacuum pressure, as well as different constants that allow to simulate crystallizations under different operating conditions. Its operation is flexible by allowing the configuration of different properties of honey and glass (density, shape factor, etc.). Its functionality is greater by having the option of using different kinetic parameters and different cooling profiles. A methodology developed for the optimization of the optimum temperature profile was applied, which was adequate because MATLAB returns satisfactory completion values, according to what was expected in very short simulation times (10 min), this contributes to the development of robust trajectories or profiles of operation for the most important variables and helps to minimize the variability in product quality of a batch load. For this reason, for this investigation, a final MCF of 5162.3126 g and a final DTC of 357.7753 μm are reported, having a significant effect on the crystal size during crystallization.

ÍNDICE

	Página
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vi
NOMENCLATURA	vii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1 Antecedentes	4
1.2 Avances	7
1.3 Azúcar de caña	10
1.3.1 Cristalización de caña de azúcar	11
1.4 Cristalización	12
1.4.1 Saturación y sobresaturación	13
1.4.2 Zonas de concentración	14
1.4.3 Nucleación	15
1.4.4 Nucleación homogénea	17
1.4.5 Nucleación secundaria	19
1.4.6 Crecimiento del cristal	20
1.4.7 Crecimiento de cristal por difusión controlada	21
1.4.8 Crecimiento de cristal por integración controlada	21
1.5 Balance de población	22
1.6 Balance de masa	24
1.7 Balance de energía	25
1.8 Método de solución por momentos	25
1.9 Optimización	26

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1 Materiales	28
2.1.1 Cristalizador batch a vacío	28
2.1.2 Equipo de computo	31
2.1.3 Microscopio Zeiss Primo Star	32
2.1.4 Densímetro digital DMA-4500	32
2.2 Método	33
2.2.1 Propiedades fisicoquímicas y parámetros mecanísticos	33
2.2.2 Solución de la Ecuación del Balance de Población por el método de momentos de distribución de tamaño de cristal	36
2.2.3 Programación en Matlab de las ecuaciones mecanísticas	37
2.2.4 Programación en Matlab del modelo matemático	37
2.2.5 Selección del método numérico para la solución del sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE's)	40
2.2.6 Cálculo de las condiciones iniciales	40
2.2.7 Optimización del perfil de temperatura	41
2.2.8 Determinación de la semilla sembrada	43
2.2.9 Validación experimental del perfil óptimo de temperatura	44
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1 Simulador	46
3.1.1 Configuración de propiedades físicas y condiciones iniciales	46
3.1.2 Ejecución de la simulación	48
3.1.3 Resultados	48
3.2 Condiciones de operación de corridas	50
3.3 Primera zona metaestable	51
3.4 Distribución de tamaño de cristal $D(4,3)$ y desviación estándar del diámetro de cristal $S(4,3)$	51
3.5 Optimización del perfil de temperatura	53

3.6 Análisis de gráficas de resultados	56
3.6.1 Temperatura interna	57
3.6.2 Sobresaturación relativa	58
3.6.3 Velocidad de nucleación primaria homogénea	59
3.6.4 Velocidad de crecimiento	60
3.6.5 Masa de cristal formado (MCF)	62
3.6.6 Diámetro del tamaño de cristal promedio en volumen $D(4,3)$	63
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	66
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÉNDICES	76
APÉNDICE A Análisis dimensional del modelo matemático	77
A.1 Balance de población	77
A.2 Balance de masa	79
A.3 Balance de energía para el interior del cristalizador	80
APÉNDICE B Técnica de momentos de distribución del tamaño de cristal	82
B.1 Balance de población	82
APÉNDICE C Programas desarrollados para la simulación del cristalizador batch a vacío	86
C.1. Código fuente del programa cineticas_17	86
C.2. Código fuente de la primera zona metaestable	99

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pagina
1.1	Zonas de concentración para diversos tipos de proceso de nucleación (Kalbanseka, 2009)	14
1.2	Clasificación de los diferentes tipos de nucleación (Kalbanseka, 2009)	16
1.3	Entalpía libre ΔG contra tamaño de núcleo L	18
1.4	Cambio del número de cristales por unidad de volumen para el rango del tamaño de cristal de L y L+dL	23
2.1	Diagrama del cristalizador batch a vacío	28
2.2	Diagrama de flujo de la generación del código	38
2.3	Etapas del cálculo mediante el código generado	39
2.4	Diagrama de flujo para la optimización de perfil de temperatura	43
3.1	Simulador Cineticas_17	47
3.2	Comportamiento simulado de la primera zona metaestable	51
3.3	Comportamiento experimental de la D(4,3)	52
3.4	Comportamiento experimental de la S(4,3)	53
3.5	Módulo de evaluación de restricciones	53
3.6	Módulo general de optimización	54
3.7	Resultados de MATLAB para la optimización del perfil de temperatura	55
3.8	Efecto de la presión y temperatura sobre la MCF	55
3.9	Temperatura interna experimental vs simulada	57
3.10	Sobresaturación relativa experimental vs simulada	58
3.11	Velocidad de nucleación primaria homogénea	60
3.12	Velocidad de crecimiento del cristal	61
3.13	Masa de cristal formado (MFC) experimental vs simulación	62
3.14	D(4,3) experimental vs simulación	63

3.17 Secuencia de imágenes de cristales empleando perfil óptimo
de temperatura, a) 30 min. $D(4,3) = 127.8491$, $S(4,3) =$
83.3725, b) 60 min. $D(4,3) = 206.6533$, $S(4,3) = 57.0247$, c) 90
min. $D(4,3) = 357.7753$, $S(4,3) = 234.7293$. 65

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pagina
2.1	Dispositivos e instrumentación del cristalizador batch a vacío	29
2.2	Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de imágenes	32
2.3	Parámetros del proceso para la solución de los balances de energía, masa, población y cinéticas de cristalización (Bolaños <i>et al.</i> , 2014)	34
3.1	Lista de las variables contenidas en A	48
3.2	Lista de las variables contenidas en O	49
A.1	Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de población	77
A.2	Descripción de variables, unidades y dimensiones para la condición frontera	78
A.3	Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de masa	79
A.4	Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en el interior del cristalizador.	80

NOMENCLATURA

Letras latinas mayúsculas

Símbolo	Definición	Unidades
A	Área total de transferencia de calor	cm ²
B _{hom}	Velocidad de nucleación primaria homogénea	No. Part. / (g•solv•s)
Bx	Brix	Bx
C	Concentración del soluto	g sol/g•sol
Cc	Concentración de saturación	g sol/g•sol
Cp	Calor específico	cal/g•K
D _{AB}	Coeficiente de difusión	cm ² /s
D(4,3)	Diámetro de tamaño de cristal promedio en volumen	µm
DTC	Distribución de tamaño de cristal	-----
EDO	Ecuación diferencial ordinaria	-----
EDP	Ecuación diferencial parcial	-----
G	Velocidad de crecimiento	cm/min
I	Masa de impurezas	g
K _b	Constante de la velocidad de nucleación	cal/K
L	Longitud, tamaño del núcleo, diámetro del núcleo	µm
M	Masa	g
MCF	Masa de cristal formado	g
M _T	Masa total de cristales por volumen de solución	g/cm ³
N	Velocidad de agitación	rpm
N _A	Número de Avogadro	No. Part. / mol
P	Presión	inHg
Pz	Pureza del licor	-----
S	Sobresaturación	-----
Sr	Sobresaturación relativa	-----

SC	Sin cambio	-----
T	Temperatura	°C
TA	Tiempo de asentamiento	s
U	Coeficiente de transferencia de calor	cal/(°C•min •cm ²)
V	Volumen total del cristizador	cm ³

Letras latinas minúsculas

Símbolo	Definición	Unidades
<i>a</i>	Restricción para D(4,3) en problema de optimización	µm
<i>c</i>	Restricción para MCF en problema de optimización	g
<i>d_m</i>	Diámetro del cristal	cm
<i>k</i>	Constante de Boltzman	cal/K
<i>kd</i>	Coeficiente de transferencia de masa	cm/s
<i>kg'</i>	Constante de velocidad de crecimiento	cm/s
<i>n</i>	Número de unidades elementales, densidad de población (número)	No. Part./ (µm•g•sol)
<i>t</i>	Tiempo	s, min
<i>t_f</i>	Tiempo final	s, min
<i>t_i</i>	Tiempo inicial	s, min
<i>v</i>	Volumen de partículas	cm ³

Letras griegas

Símbolo	Definición	Unidades
γ_{CL}	Tensión superficial	cal/cm ²
ΔC	Sobresaturación	-----
ΔH_c	Entalpía de cristalización del licor	cal/g
ΔL	Intervalo de longitud del cristal	µm
α	Valor de ponderación	-----

β	Valor de ponderación	-----
$\alpha(L)$	Velocidad de producción-reducción	No. Part. / (cm ³ licor cm•min)
ε	Error	-----
μ	Momento de distribución (volumen, superficie, longitud, número)	-----
ρ	Densidad	g/cm ³

INTRODUCCIÓN

La cristalización es una separación térmica y por consiguiente un proceso de purificación que genera un producto sólido desde una solución líquida o vapor. La presión de vacío puede ser usada también para forzar el estado no estable necesario para un cambio de fase (Ulrich y Strege, 2002). La calidad del producto cristalino está determinada por la masa del cristal formado (MCF) y por la distribución del tamaño de cristal (DTC) principalmente, estos parámetros dependen de las cinéticas de cristalización (nucleación y crecimiento), (Bolaños, 2000).

Actualmente, la industria azucarera en México atraviesa una etapa de cambios y actualizaciones que le permitan incrementar su competitividad y productividad ante el surgimiento de productos edulcorantes artificiales. Diversos esfuerzos en investigación se han realizado, como lo es el desarrollo de un control predictivo basado en redes neuronales (Damour *et al.*, 2010) así como la optimización de trayectorias programadas de velocidad de agitación (Bolaños *et al.*, 2014), entre otros.

Sin embargo, para la correcta implementación de los sistemas de control, la industria azucarera requiere de la identificación de zonas factibles de cristalización, que les permitan a los controladores manipular la DTC y MCF, basándose en el comportamiento fenomenológico del proceso. Por tal motivo, es necesario contar con un modelo matemático mecanístico que tome en consideración las propiedades fisicoquímicas del cristal de azúcar de caña, para la predicción teórica de las zonas de concentración (zonas metaestable y lábil), donde se favorezca el crecimiento de los cristales sembrados y se inhiba la formación de cristales de tamaño aleatorio debido a la nucleación primaria homogénea.

Por lo anterior, en este trabajo se desarrolló un modelo matemático para la predicción dinámica de la cristalización de azúcar de caña, empleando el método estándar de momentos para la solución de la EBP acoplado a modelos mecanísticos para la

velocidad de nucleación primaria homogénea y crecimiento. Dicho modelo permite predecir las zonas de concentración que delimitan el crecimiento y nucleación de cristales, para la identificación de estrategias de cristalización que incrementen el beneficio económico de la industria azucarera al disminuir la cantidad de sacarosa en las mieles finales del proceso.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar las zonas de concentración a partir de la velocidad de nucleación (primaria homogénea y secundaria) y velocidad de crecimiento en la cristalización de azúcar de caña usando modelos mecanísticos, para favorecer el crecimiento de cristal y masa formada de cristal en el proceso.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Definir un modelo riguroso para las cinéticas de cristalización: velocidad de nucleación (primaria homogénea y secundaria) y de crecimiento en la cristalización de azúcar de caña a partir de propiedades físico-químicas y parámetros mecanísticos.
2. Solucionar en MATLAB el modelo matemático (ecuación de balance de población) de la cristalización de azúcar de caña por el método de momentos considerando dinámicamente los balances de materia, energía, y cinéticas de cristalización para la predicción teórica de las zonas de concentración (zonas metaestable y lábil).
3. Evaluar el modelo matemático de la cristalización empleando las zonas de concentración teóricas y experimentales (curva de saturación y zonas metaestable y labil) para maximizar el tamaño de cristal $D(4,3)$ y reducir la variabilidad $S(4,3)$, a nivel planta piloto.
4. Evaluar el modelo desarrollado a partir de datos experimentales para maximizar la masa formada (MCF) y reducir la sacarosa disponible en la miel final del proceso, a nivel planta piloto.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPÍTULO 1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Antecedentes

Laloue *et al.*, (2007), establecieron un modelo matemático completo teniendo en cuenta todos los fenómenos que tienen lugar durante el proceso de cristalización (nucleación primaria y secundaria, el crecimiento de cristales, aglomeración y mecanismos de desgaste). Lo realizaron por la parte de aglomeración que se modela de acuerdo con un enfoque estocástico continuo basado en probabilidades condicionales. La evolución dinámica experimental de la distribución del tamaño de cristal (DTC) es de gran interés con el fin de diferenciar los fenómenos que ocurren durante el proceso de cristalización, el resultado obtenido demuestra que la simulación sigue una cinética de cristal en el curso del tiempo a través de la evolución de la distribución del tamaño de cristal (DTC).

Quintana *et al.*, (2008), analizaron 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.

Damour *et al.*, (2011), ilustran los beneficios de un enfoque de control de linealización multivariable aplicado a un proceso de cristalización industrial, con un enfoque relevante propuso un seguimiento de punto de ajuste para la masa de

crystal/concentración, diseñaron un modelo matemático dedicado a la última etapa de cristalización, sin tener en cuenta la distribución del tamaño de cristal (DTC). El rendimiento de la estrategia de linealización aplicado a la cristalización del azúcar de caña se prueba a través de la simulación y mostraron el buen desempeño en el seguimiento del punto de ajuste, incluso en presencia de ruido, los disturbios y error de modelado, permiten considerar una mejora significativa de la productividad global.

Antonio (2011), determinó de manera experimental las zonas de concentración para mieles de azúcar de caña (meladura y licor concentrado), y posteriormente implementó las zonas de concentración a través de instrumentos virtuales en el proceso de cristalización batch a vacío, aplicó una regresión no lineal a los datos para obtener las ecuaciones de los límites de las zonas de concentración.

Kalbasenka *et al.*, (2011), utilizaron los datos experimentales de diferentes lotes para la estimación de los parámetros cinéticos para la nucleación secundaria. Un procedimiento de diseño de experimento empírico se utilizó para diseñar un experimento discontinuo informativo a través de la optimización de la calidad de la semilla, el tamaño, masa y las condiciones de proceso en la siembra. Se demostró que el experimento diseñado permitió reducir la incertidumbre en las condiciones iniciales, a saber, la masa y la distribución del tamaño de cristal de la población inicial de los cristales y la sobresaturación inicial.

Frawley *et al.*, (2012), estudiaron el efecto de la agitación sobre la nucleación y la sobresaturación observando que para velocidades de agitación elevadas existe una mayor área de cristal para la deposición de soluto, lo que promueve el crecimiento acelerado del cristal. Emplearon el método de momentos para resolver el balance de población.

Takiyama (2012), analizó las relaciones entre la sobresaturación y la calidad del cristal e introdujo métodos de diseño para controlar el funcionamiento de la calidad del cristal

en el proceso de cristalización, los efectos de la cristalización son para separar componentes deseados y para producir partículas cristalinas, ya que la fuerza impulsora de la cristalización es la sobresaturación. Además, la cristalización comienza desde el fenómeno de la nucleación en condiciones de sobresaturación.

Majumder y Nagy (2013), describieron los aspectos de modelado y simulación para la predicción de la distribución de forma de los cristales en presencia de modificadores del crecimiento de cristales (MCC) y propusieron una configuración de control que manipula la concentración MCC en el cristalizador con el fin de conseguir la forma cristalina deseada. La estructura del modelo se combina con el modelo de adsorción de modificadores del crecimiento de cristales (MCC) en la superficie del cristal para describir la inhibición del crecimiento con las morfológicas de la ecuación del balance de población (EBP) para predecir las distribuciones de tamaño y forma de los cristales, así como la pureza de los cristales, la simulación confirmó que muy pequeñas cantidades de impurezas en la red cristalina puede tener un efecto significativo sobre la forma de los cristales.

Lakerveld *et al.*, (2014), demostraron que a baja sobresaturación la nucleación secundaria se puede suprimir, tanto en el cristalizador de aire comprimido y el cristalizador por agitación. A mayor sobresaturación, la nucleación comienza a dominar en el cristalizador de aire comprimido, la disponibilidad de los datos cinéticos de diferentes recipientes con condiciones de proceso similares, excepto el alto esfuerzo cortante inducido localmente por un impulsor ofrece oportunidades para mejorar los modelos cinéticos para la nucleación secundaria.

Parimaladevi y Srinivasan (2014), investigaron dos métodos diferentes de cristalización mediante evaporación lenta y evaporación rápida. El período de inducción de la nucleación es comparativamente largo en caso del proceso de evaporación lenta y es muy corto en el caso del proceso de evaporación rápida.

Encontraron que la velocidad de nucleación y el número de cristales nucleados al ser bajos, el tamaño del cristal formado fue relativamente grande en comparación con la obtenida por el método de evaporación rápida.

1.2 Avances

Kobari *et al.*, (2011), realizaron un estudio de simulación para la predicción de las zonas metaestables para una solución acuosa de sulfato de potasio sin sembrado. En la simulación, la densidad de número de núcleos primarios cultivados y los cristales totales (crecimiento de núcleos primarios y crecimiento de núcleos secundarios) se calcularon como una función del tiempo. Los resultados de la simulación sugieren que los experimentos de alta velocidad de enfriamiento con una alta sensibilidad de detección son preferibles para deducir la cinética de nucleación primaria en la región de la zona metaestable.

Mesbah *et al.*, (2012), realizaron un modelo no lineal con retro-alimentación, el enfoque de control basado en modelo no lineal se aplica a un cristalizador semi-industrial, los resultados de simulación sugieren que la viabilidad de control en tiempo real del cristalizador depende en gran medida de la rigidez de discretización del modelo de balance de población para el funcionamiento óptimo de los cristalizadores. Los resultados experimentales sugieren que el uso del enfoque de control de retro-alimentación conduce a una mayor productividad del proceso, es decir, el contenido de cristal por lote mantiene la calidad del producto.

Gámez *et al.*, (2012), realizaron un modelo de control para un cristalizador continuo que muestra un comportamiento oscilatorio se dirige a través de dos enfoques de control robusto funcional: (i) compensación de error del modelado y (ii) la integral de orden superior para el control de modo deslizante. Los diseños de controladores se basan en la representación del modelo de orden reducido de las ecuaciones de

balance de población resultante después de la aplicación del método de los momentos. Las simulaciones numéricas muestran buenas propiedades de robustez y rendimiento en lazo cerrado.

Westhoff y Kramer (2012), investigaron sobre la predicción de un modelo matemático, a partir de experimentación, utilizando tres diferentes escalas. Los resultados muestran que la primera escala no era útil para la estimación del modelo cinético válido para el proceso de cristalización. Los parámetros del modelo con las posteriores escalas para los datos del cristizador, son capaces de predecir de mejor manera el modelo cinético. Sin embargo, aún se necesita un ajuste preciso de los parámetros del modelo para obtener una buena descripción de la calidad del producto final.

Nagy *et al.*, (2013), proporcionaron una visión general de los recientes desarrollos seleccionados en el modelado, monitoreo y control de procesos de cristalización. Uno de los principales desarrollos ocurrió en la aplicación del modelado del balance de población para la simulación del desarrollo en la formación de cristales, así como cristalización en presencia de impurezas y sistemas de múltiples componentes. También describen el monitoreo de procesos de cristalización incluyendo considerables novedades en el hardware de detección y algoritmos de procesamiento (quimiometría, análisis de imágenes, etc.). Los enfoques de control de procesos estadísticos se presentan como una colección relativamente inexplorada de herramientas que pueden usarse para mejorar el monitoreo y control de procesos de cristalización.

Basenhard *et al.*, (2015), investigaron la sensibilidad de los conceptos de estimación de parámetros. También los límites de múltiples algoritmos de optimización (globales y locales) y la consecuencia de los datos experimentales limitados o inexactos que fueron analizados en detalle. Además, analiza de manera simplificada supuestos modelos que afectan a la interpretación de los resultados experimentales y expone a peligros en la interpretación de los resultados de la estimación de parámetros.

Bolaños *et al.*, (2014), estudiaron los efectos del tipo de agitación en el diámetro medio (% de volumen $D(4,3)$) en la cristalización por lotes de caña de azúcar en el proceso a escala piloto. El modelo matemático presentado en este trabajo incluye la ecuación de balance de población (EBP), los balances de materia y energía, y las ecuaciones de la cinética de nucleación y crecimiento. Presentaron cuatro casos de estudio para obtener 920, 1000, 1200, y 1300 μm de $D(4,3)$ sujeta a una restricción en la masa de cristal formado (MCF) de 4700 g en condiciones de incertidumbre en los parámetros cinéticos.

Pohar y Likozar (2014), investigaron características estructurales y conformacionales básicas usando un modelado molecular, en la formación a escala laboratorio en fase sólida de solución y finalmente a tamaño industrial, mediante la aplicación de modelos basados en las características hidrodinámicas en un cristalizador, debido a la mezcla (dinámica de fluidos computacional (DFC)), fenómenos de transporte (transferencia de calor) y el modelado del balance de población. Un adecuado tratamiento del proceso de cristalización a nivel industrial reveló los fenómenos que afectan a la distribución del tamaño del cristal final y permitió la modificación y optimización del proceso.

Galicia (2015), determinó las zonas de concentración multivariables para la cristalización de azúcar de caña, concluye que la velocidad de agitación no tiene un efecto significativo sobre la amplitud de las zonas de concentración. Lo anterior se confirma con las densidades de los puntos críticos que delimitan las zonas, ya que no varían significativamente para las diferentes velocidades de agitación estudiadas, únicamente siendo afectadas por cambios en la temperatura. Realizó ajustes polinomiales de los datos experimentales para la línea intermedia y lábil tuvieron coeficientes de correlación cercanos a la unidad, el uso de los modelos polinomiales de segundo orden en la realidad es indistinto, al no tener influencia la velocidad de agitación sobre las zonas de concentración.

Wang *et al.*, (2016), investigaron el comportamiento de la nucleación para un cristalizador batch por enfriamiento. Los datos experimentales indicaron que la zona metaestable medida es dependiente de numerosos parámetros tecnológicos, incluyendo la velocidad de enfriamiento, la temperatura de saturación y la intensidad de agitación. Los parámetros cinéticos de nucleación se estimaron a partir de datos experimentales utilizando el enfoque de la zona metaestable.

El principal aporte de esta investigación consiste en realizar el cálculo de las zonas de concentración a partir del modelamiento matemático de la cristalización por lotes, antes se usaron leyes de potencia (modelos empíricos) para la velocidad de nucleación y crecimiento, es por ello que se usaran modelos rigurosos (mecanísticos) para determinar las cinéticas y el ancho de las zonas de concentración (metaestable), lo cual reduciría el tiempo de análisis al disminuir el número de datos experimentales, de los cuales únicamente se requieren 6 datos que permitan validar los resultados obtenidos mediante simulación. La principal diferencia de esta investigación con respecto a los trabajos previamente publicados y discutidos en esta sección, es que se hará uso de ecuaciones mecanísticas establecidas por Mersmman (2001), es decir, que toman propiedades fisicoquímicas del soluto (azúcar de caña) para la predicción de la velocidad de nucleación y crecimiento de cristal, las cuales mejoraran la precisión de las zonas de concentración calculadas con el modelo matemático, entregando resultados mucho más cercanos a los datos experimentales se obtuvieron errores dentro del rango de 0.60 – 1.55 %.

1.3 Azúcar de caña

La obtención de azúcar a partir del caldo de caña es un proceso muy utilizado en países latinoamericanos como Brasil, México, Perú, Colombia y Venezuela siendo estos los mayores productores de azúcar a nivel mundial. De manera general los pasos que emplean los ingenios para la fabricación de azúcar después de cosechada la caña

es llevarla a unas cuchillas desmenuzadoras, posteriormente ésta es molida y se le extrae el jugo, éste pasa por una serie de filtros, posteriormente se le hace un tratamiento clarificante antes de trasladarlo a los cristalizadores de cocción a vacío, donde se concentra el jugo, y por último se cristaliza el azúcar a partir del jugo. Luego de cristalizado el azúcar, se le extrae el agua restante mediante centrifugación y secado quedando así el azúcar blanco común que se conoce habitualmente (Chen, 2000).

En México la agroindustria de la caña fue implantada hace más de 450 años y en la actualidad es una actividad de suma importancia dentro del sector primario de la economía nacional. En algunas regiones cuenta con condiciones ambientales favorables para el cultivo de la caña de azúcar, lo que ha favorecido su adaptación y desarrollo. No obstante, lo anterior, el proceso de obtención de azúcar presenta niveles de obsolescencia que orillan a los ingenios hacia la pérdida de materias primas e insumos, que además de reducir sus ganancias lo hacen sujeto a multas y otras penalizaciones por generación de contaminantes. La producción anual de caña en México está alrededor de 45 millones de toneladas métricas. Esta agroindustria ocupa el quinto lugar dentro de la agricultura nacional y cuenta con 52 ingenios distribuidos en 15 estados (CNIAA. 2019). Actualmente debe enfrentar tres grandes problemas: la injusta y desleal competencia con otros edulcorantes (jarabes de maíz ricos en fructosa), la falta de eficiencia energética que le hace poco competitiva y la contaminación que produce (SAGARPA, 2018).

1.3.1 Cristalización de caña de azúcar

La cristalización del azúcar a nivel industrial se lleva a cabo en cristalizadores denominados tachos, que operan en lotes y a presiones de vacío. La función de los tachos al vacío es producir cristales de azúcar a partir del jarabe o las mieles (Chen, 2000). El proceso consiste en primera instancia en saturar el “jugo” que es una

disolución de sacarosa, luego de lo cual se añaden semillas (cristales de azúcar) alrededor de las cuales cristaliza la sacarosa produciendo un fenómeno de crecimiento hasta lograr el tamaño deseado. Esta es la razón por la cual es importante controlar el proceso de cristalización del azúcar: para obtener un cristal de forma y tamaño requerido (Quintana *et al.*, 2004).

1.4 Cristalización

La cristalización es una de las operaciones unitarias más importantes utilizadas para la separación y purificación de productos sólidos cristalinos. El diseño adecuado y el control del proceso de cristalización son fundamentales para producir productos cristalinos con propiedades adecuadas (Nagy *et al.*, 2013). A nivel industrial, la cristalización es económicamente importante dado que la producción mundial de productos cristalizados es considerable en diversos sectores, tales como, la industria azucarera, de fertilizantes, farmacéutica, alimenticia, entre otros, usada principalmente para la producción, purificación y recuperación de sólidos (Nagy y Braatz, 2012).

La cristalización es el segundo proceso de separación más importante en la industria química después de la destilación. Consiste en una formación de la fase dispersa sólida en un medio continuo, que generalmente es una solución líquida en sistemas industriales. Esta formación en fase sólida se produce en dos pasos principales: la aparición de estructuras de transición entre la fase sólida y el líquido, o la nucleación; y el crecimiento de estas estructuras en partículas sólidas (cristales). La concentración de la solución debe ser mayor que la concentración de equilibrio a esa temperatura (solubilidad) para que la nucleación y crecimiento de cristales se produzcan. La diferencia entre la concentración real y la concentración de equilibrio se llama sobresaturación y es la fuerza impulsora de la cristalización. La sobresaturación puede ser generada en el sistema de enfriamiento, evaporación del disolvente, o cambiar de medio de adición de un anti disolvente que reduce la solubilidad del soluto en el

sistema resultante, o cambiando el soluto por reacción química que produce otra sustancia con mucho menor solubilidad (Giulietti y Bernardo, 2012).

1.4.1 Saturación y sobresaturación

La solubilidad de una sustancia sólida que se llama el soluto en una sustancia dada que está presente en gran exceso y conocido como el disolvente define la concentración de ese sólido en su solución saturada. Una solución saturada es la solución que está en equilibrio con el exceso del soluto presente en esa solución. Bajo ciertas condiciones, una solución puede contener más soluto disuelto que el definido por la condición de saturación. Tal solución se llama solución sobresaturada. Se requiere el estado de sobresaturación para que tenga lugar cualquier proceso de cristalización (Kalbasenka, 2009). La sobresaturación es la fuerza impulsora decisiva con respecto a la cinética de cristalización, la sobresaturación se utiliza comúnmente como fuerza motriz para un proceso de cristalización, mientras que la fuerza motriz fundamental se define como la sustancia química en el potencial de la sustancia que cristaliza en los estados sólido y disuelto. La sobresaturación puede expresarse de diferentes maneras (Lang *et al.*, 1999).

Una fase fluida saturada que tiene concentración C^* esta en equilibrio termodinámico con una fase solida a una temperatura pertinente. Si la solución es liquida, la concentración de saturación depende fuertemente de la temperatura y solo ligeramente de la presión. El proceso de cristalización puede tomar lugar solamente en fases sobresaturadas y la velocidad de cristalización es fuertemente determinada por el grado de sobresaturación. A menudo se expresa como la diferencia o la relación entre las concentraciones real y de saturación, respectivamente.

$$\begin{aligned}\Delta c &= C - C^* \\ &\text{ó} \\ S &= C / C^*.\end{aligned}\tag{1.1}$$

También es común definir la sobresaturación como la sobresaturación relativa (Zhang *et al.*, 2016).

$$\sigma = \Delta C / C^* = S - 1 \quad (1.2)$$

En el caso de que la concentración de soluto en la solución sea menor que la concentración de saturación y que existan cristales en el seno, se producirá el fenómeno inverso a la cristalización, la dilución (Mersmann, 2001).

Para generar la sobresaturación de la solución y permitir la nucleación y crecimiento de los cristales dentro del proceso se pueden utilizar tres métodos distintos:

- a) Disminución de la temperatura
- b) Evaporación
- c) Influencia de un tercer componente

1.4.2 Zonas de concentración

La sobresaturación varía dependiendo de las diferentes zonas de concentración (intermedia, metaestable y lábil) (ver Figura 1.1), que pueden ocurrir durante el enfriamiento de una solución. Estas zonas están limitadas por el equilibrio y las líneas de nucleación (Kalbasenka, 2009).

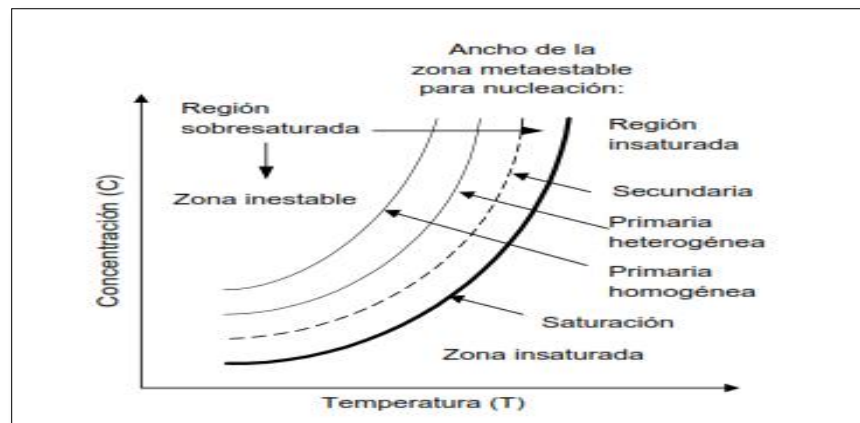


Figura 1.1 Zonas de concentración para diversos tipos de proceso de nucleación (Kalbasenka, 2009)

A continuación, se describen las zonas de concentración:

- Zona de disolución o insaturada. No es posible la cristalización, los cristales presentes en el sistema se disuelven, no existe formación ni crecimiento de cristales.
- Zona metaestable. Próxima a la saturación; no ocurre la nucleación espontánea, los presentes cristales crecen con una velocidad definida por el nivel de sobresaturación, aquí los cristales existentes crecen, pero no se pueden formar nuevos.
- Zona intermedia. Se pueden formar nuevos cristales, pero sólo en presencia de los existentes.
- Zona lábil o inestable. En esta región se pueden formar nuevos cristales aún en ausencia de cristales (la solución nuclea espontáneamente).

Los cristales se crean cuando se forman los núcleos y luego crecen. Los procesos cinéticos de nucleación y crecimiento de cristales requieren sobresaturación, que en general se puede obtener por un cambio en la temperatura (enfriamiento en el caso de un gradiente positivo dC^*/dV de la curva de solubilidad o de calentamiento en el caso de un gradiente negativo), eliminando el disolvente (normalmente por evaporación), o mediante la adición de un agente de reacción a la salida.

1.4.3 Nucleación

La nucleación es la formación de una fase cristalina sólida, es el proceso que tiene lugar en una solución sobresaturada y que da como resultado la formación de partículas muy pequeñas que son capaces de crecer en forma de cristales (Kalbasenka, 2009). El grado de nucleación depende de la composición y de las

condiciones de operación: velocidad de sobresaturación, presencia de fases sólidas, velocidad de agitación, presencia de impurezas y transferencia de calor. La nucleación es por lo tanto la primera formación de la fase sólida. Esta ocurre debido al rompimiento y aglomeración de las moléculas en una solución sobresaturada o vapor (Mersmann, 2001). La nucleación puede ser dividida en dos tipos (ver Figura 1.2).

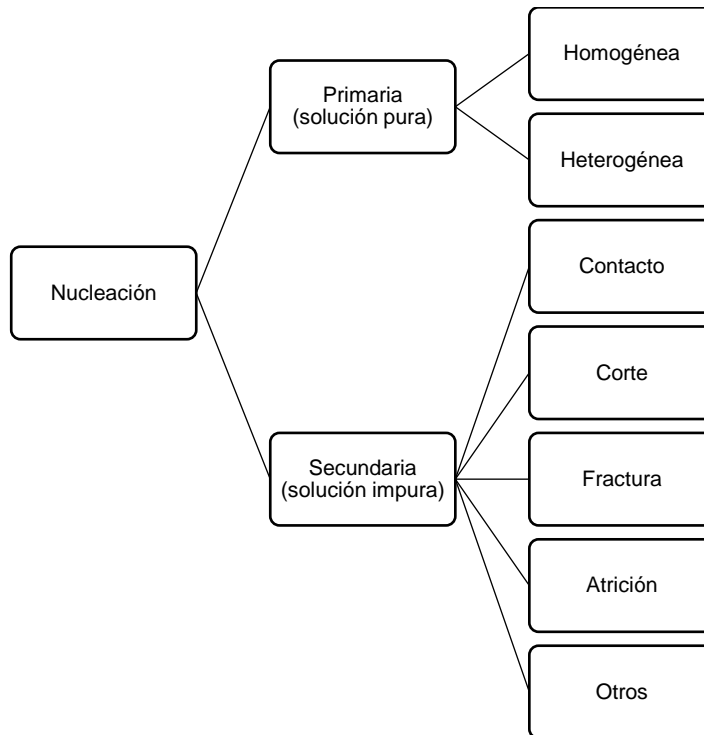


Figura 1.2 Clasificación de los diferentes tipos de nucleación (Kalbanseka, 2009)

Nucleación primaria (solución pura):

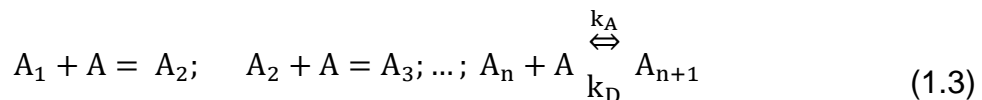
- Nucleación homogénea (nucleación espontánea a partir de una solución clara).
- Nucleación heterogénea (inducida por partículas externas).

Nucleación secundaria (solución impura):

- Contacto (con otros cristales o partes del cristizador).
- Corte (debido al flujo de fluido).
- Fractura (debido a impactos entre partículas).
- Atrición (debido a impacto entre partículas o flujo de fluido).

1.4.4 Nucleación Homogénea

Basada en la teoría clásica de nucleación (Mersmann, 2001), los núcleos son creados por la adición sucesiva de unidades A de acuerdo al esquema de formación



El valor k_A es la constante de velocidad de adición y k_D es la de decaimiento. Como la adición es un proceso aleatorio, si la sobresaturación es suficientemente alta, más y más unidades elementales pueden juntarse y crear cada vez un núcleo más grande, conocido como grupo (cluster).

El cambio en la entalpía libre de superficie (ΔG_A) positiva, se incrementa con la tensión interfacial (γ_{CL}) entre la superficie del cristal sólido y la solución de los alrededores, como también con la superficie del núcleo. El cambio de entalpía se adiciona al sistema y es por lo tanto positivo. Por otro lado, el cambio en la entalpía libre de volumen (ΔG_V) durante la formación de la fase sólida es negativa. La magnitud ΔG_V de esta entalpía es proporcional al volumen de los núcleos y aumenta con el incremento de energía $RT \ln S$, donde $S = a/a^*$ (a representa actividad), o en un sistema ideal, $S = C/C^*$ quedando $RT \ln C/C^*$ cuando la concentración C de las unidades elementales cambia a baja concentración $C^* = C - \Delta C$ (Mersmann, 2001).

En la Figura 1.3, se ilustran las gráficas de las entalpías libres ΔG_A y ΔG_V así como la entalpía total $\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V$ contra el radio del núcleo L, obteniéndose la expresión

1.4 con una superficie de núcleo A_n , un volumen de núcleo V_n y el grado de disociación α (Mersmann, 2001).

$$\Delta G = \Delta G_A + \Delta G_V = A_n \gamma_{CL} - (1 - \alpha + \alpha v) V_n C_c RT \ln S \quad (1.4)$$

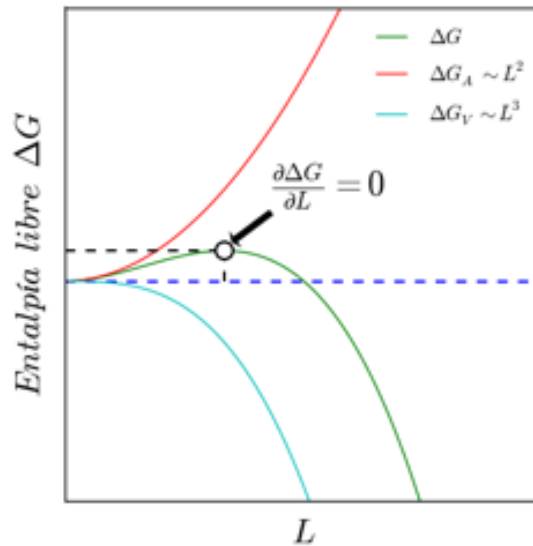


Figura 1.3 Entalpía libre ΔG contra tamaño de núcleo L

Un núcleo es termodinámicamente estable cuando la entalpía total ΔG no cambia cuando se añaden o eliminan unidades elementales, en otras palabras:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial L} = 0 \quad (1.5)$$

En el caso de tales núcleos, la constante de velocidad k_A de adición es más grande que la de decaimiento k_D . Por lo tanto, la disolución del núcleo formado no se lleva a cabo.

De tal manera las dos ecuaciones anteriores producen las siguientes relaciones para el diámetro del núcleo crítico L_{crit}^* en el caso de núcleos esféricos:

$$L_{crit}^* = \frac{4 \gamma_{CL}}{(1 - \alpha + \alpha \nu) C_c RT \ln S} \quad (1.6)$$

La tensión superficial puede ser calculada por la siguiente ecuación (Mersmann, 2001):

$$\gamma_{CL} = 0.414 kT (C_c N)^{2/3} \ln \left(\frac{C_c}{C^*} \right) \quad (1.7)$$

A partir de la teoría clásica de nucleación desarrollada por Mersmann (2001), la velocidad de nucleación primaria homogénea se expresa mediante la siguiente expresión matemática, en donde únicamente se emplean propiedades fisicoquímicas de la solución bajo estudio para poder resolverla (Mersmann, 2001):

$$B_{hom} = 1.5 D_{AB} (C N_A)^{7/3} \sqrt{\frac{\gamma_{CL}}{kT}} \frac{1}{C_c N_A} \times \exp \left[- \frac{16}{3} \pi \left(\frac{\gamma_{CL}}{kT} \right)^3 \left(\frac{1}{C_c N_A} \right)^2 \frac{1}{(\nu \ln S)^2} \right] \quad (1.8)$$

En la cual D_{AB} es el coeficiente de difusión, C es la concentración molar de la solución y C_c es la concentración molar del cristal de azúcar, N_A es el número de Avogadro, γ_{CL} es la tensión interfacial, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura, ν es un coeficiente estequiométrico de la disociación de moléculas y S es la sobresaturación de la solución.

1.4.5 Nucleación secundaria

La nucleación secundaria puede ser definida como la nucleación debida a la presencia de partículas o cristales formados previamente o agregados como semillas (Botsaris 1976). Botsaris (1976) y Estrin (1979) han enfatizado que la nucleación secundaria puede originarse de un número de fuentes diferentes y han dividido el fenómeno en tres categorías: nucleación secundaria aparente, verdadera y de contacto.

Los mecanismos que contribuyen a la velocidad de nucleación secundaria de contacto en la operación de cristalizadores, han sido mayormente estudiados en años recientes. La evidencia empírica señala que la importancia de esta nucleación en cristalizadores, está comprendida por la influencia de tres variables de operación: la sobresaturación, la densidad del magma y las interacciones mecánicas del fluido (velocidad del agitador). Estos efectos pueden ser expresados a través de la siguiente relación:

$$B \propto \Delta c^b M_T^j N^h \quad (1.9)$$

En la cual Δc es el gradiente de concentración de saturación, M_T es la densidad del magma (g/cm^3) y N es la velocidad de rotación de un agitador o bomba, la cual puede ser usada como una medición del fenómeno mecánico del fluido. Los valores de los exponentes varían de experimento a experimento, pero algunos reportados en la bibliografía indican que: b varía entre 0.5 y 2.5 (Garside y Davey 2000), j tiene valores cercanos a la unidad (Garside y Davey 2000, Garside y Shah 1980) y h varia en el rango de 0 a 8 (Garside y Shah 1980), e indican que el dominio de las colisiones entre los cristales y el agitador o las paredes del recipiente.

1.4.6 Crecimiento del cristal

Una vez que los cristales han sido producidos por el proceso de nucleación o agregados como semillas, estos crecerán. El aumento del tamaño del núcleo o cristal sembrado, mediante la adición de soluto, capa por capa se denomina crecimiento. El tamaño del cristal (frecuentemente el factor de mayor importancia) y la forma o hábito son propiedades comunes del cristal relacionadas con el proceso de crecimiento. La pureza del cristal, dureza y la resistencia a la abrasión son otros parámetros que frecuentemente determinan las características de un cristal en particular. El proceso del crecimiento del cristal puede ser descrito por diferentes escalas: nivel molecular, microscópico y macroscópico. En general, se han identificado 8 pasos característicos en el crecimiento del cristal (Mersmann, 2001).

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

1.4.7 Crecimiento de cristal por difusión controlada

Cuando la reacción de integración es infinitamente rápida, y la constante de reacción $k_r \rightarrow \infty$, el crecimiento del cristal es determinado sólo por el transporte difusivo-convectivo de unidades. En este caso, $\rho - \rho \approx \rho - \rho^* = \Delta\rho$ y lo siguiente se obtiene cuando la densidad de flujo másico es baja:

$$\dot{m} = k_d \Delta\rho \quad (1.10)$$

$$G = \frac{\beta}{3\alpha} k_d \frac{\Delta\rho}{\rho_c} \quad (1.11)$$

donde α es el factor de volumen y β es el factor de superficie.

Los coeficientes de transferencia de masa k_d son provistos en la literatura, así como sus ecuaciones (Mersmann, 2001).

1.4.8 Crecimiento de cristal por integración controlada

Cuando el transporte difusivo - convectivo de unidades toma lugar rápidamente, el crecimiento del cristal es determinado por la reacción de integración existente en la

superficie del cristal. El proceso individual involucrado puede ser diverso y complejo y, por lo tanto, difícil de entender.

Quintana *et al.* (2008) concluyeron que el crecimiento del cristal de azúcar está dominado por la integración controlada. Por lo que la ecuación que rige el crecimiento de dichos cristales es:

$$\frac{\bar{V}}{k_d} = \frac{\Delta C}{C_c} + \frac{k_d}{2k'_g} \left(\frac{C^*}{C_c}\right)^2 - \sqrt{\left(\frac{k_d}{2k'_g}\right)^2 \left(\frac{C^*}{C_c}\right) + \frac{k_d}{k'_g} \left(\frac{C^*}{C_c}\right)^2 \frac{\Delta C}{C_c}} \quad (1.12)$$

1.5 Balance de población

El objetivo del modelado de la cristalización es proporcionar una descripción de la población de cristales dispersos en el licor madre. El concepto de balance de población da una teoría de distribución multivariable en los procesos de partícula y fue introducido por Hulburt y Katz (1964) y posteriormente formulado detalladamente para el proceso de cristalización por Randolph y Larson (1988). La formulación del balance está basada en la distribución de densidad de población $n(L)$, la cual es derivada del número de partículas por unidad de volumen N . La densidad de población n es derivada como el valor límite del número de partículas por unidad de volumen en el intervalo de tamaño de cristal ΔL :

$$n = \lim_{\Delta L \rightarrow \infty} \frac{\Delta N}{\Delta L} = \frac{dN}{dL} \quad (1.13)$$

El balance de densidad de población $n(L)$ surge del análisis del número de partículas en un intervalo de tamaño de cristal diferencial dL . Este es ilustrado en la Figura 1.4.

La ecuación general para el balance de población con respecto al tiempo es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0 \quad (1.14)$$

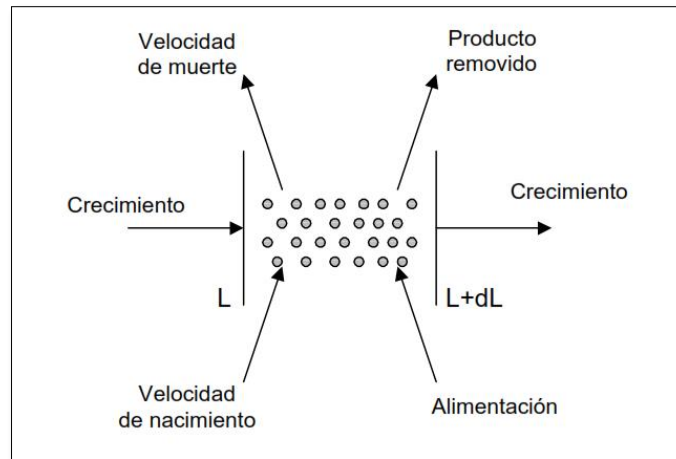


Figura 1.4 Cambio del número de cristales por unidad de volumen para el rango de tamaño de cristal de L y $L+dL$

donde el término $\partial n / \partial t$ da el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo en un cristizador batch y tiene el valor de cero en un equipo operado en continuo o en estado estable. La expresión $\partial(Gn) / \partial L$ 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 $G = dL/dt$. El término $n(\partial V / V \partial t)$ toma en cuenta los cambios en el volumen con respecto al tiempo. Los parámetros $D(L)$ y $B(L)$ representan la velocidad de muerte y velocidad de nacimiento, respectivamente; las cuales surgen debido a la aglomeración de los cristales o su agotamiento o rompimiento. Finalmente, el término que da la suma de todos los flujos de partículas entrando y saliendo del cristizador es $\sum_k (n_k Q_k / V)$.

Bolaños (2000) realizó el desarrollo matemático para derivar la ecuación de balance de población (EBP) para un cristizador batch.

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = V(\alpha(L)) \quad (1.15)$$

donde $\alpha(L)$ es definida como una función de producción - reducción de cristales de tamaño L , excepto los de tamaño L_0 por sobresaturación.

Con la condición inicial:

$$\begin{aligned} n(L, t) &= n_0(L, t) \\ t &= 0 \end{aligned} \quad (1.16)$$

y la condición frontera:

$$n(L_0, t) = \frac{B^0}{G_{L=L_0}} \quad (1.17)$$

donde B^0 es la velocidad de nacimiento de los cristales de tamaño cero por unidad de volumen, G es la velocidad de crecimiento y n es la densidad de población (número) por unidad de volumen.

1.6 Balance de masa

El balance de masa para el soluto en la fase continua está dado por:

$$\frac{d(CV)}{dt} + \frac{dM_c}{dt} = 0 \quad (1.18)$$

Donde M_c es la masa de sólidos en suspensión, C es la concentración de soluto en solución y V es el volumen total del licor (slurry). Para un sistema de evaporación, el primer término de la ecuación (1.17) se convierte en CdV/dt y para un sistema con operación tipo batch se convierte el primer término VdC/dt , resultando la siguiente ecuación para este caso de estudio (Abbas y Romagnoli, 2007; Choong y Smith, 2004).

$$\frac{C dV}{dt} + \frac{V dC}{dt} + \frac{dM_c}{dt} = 0 \quad (1.19)$$

1.7 Balance de energía

El balance de energía para el interior del cristizador es:

$$\frac{d}{dt} (U + KE + PE) = - \sum_k \rho_k Q_k (U_k^* + KE_k^* + PE_k^*) - H_{ext} + W \quad (1.20)$$

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 k^{th} corriente, respectivamente. H_{ext} es el calor neto removido (incorporando efectos del sistema de enfriamiento, entradas de energía debido al mezclado y pérdidas a los alrededores); W es la velocidad neta de trabajo desempeñado por el fluido de transporte sobre el sistema. El superíndice * denota base por unidad de masa (Bolaños, 2000; Choong y Smith, 2004).

1.8 Método de solución por momentos

Los modelos empleados para la cristalización generalmente involucran 3 tipos de ecuaciones dinámicas: población, masa y energía, estas últimas dos en forma de EDO. El tipo de Ecuación de Balance de Población (EBP) empleado es usualmente una ecuación diferencial parcial hiperbólica por lo que una solución analítica directa es sumamente compleja de encontrar.

Por tal motivo, se han estudiado técnicas de solución analíticas (Samad *et al.*, 2011) por transformación, que conviertan la EBP en un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias para los j -momentos (μ_j) considerados. La técnica de transformación por el método de momentos se basa en multiplicar cada término de la EBP por el tamaño

característico del cristal L e integral sobre el rango de tamaño de cristal esperado para la distribución. La EBP entonces es expresada de la siguiente forma:

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} nL^j dL}_{\text{El momento 0, 1, 2, 3}} = -G \int_0^{\infty} \frac{\partial n}{\partial L} L^j dL + \int_0^{\infty} B^0 \delta (L - L_0) L^j dL - \int_0^{\infty} n \frac{\partial V}{V \partial t} L^j dL \quad (1.21)$$

1.9 Optimización

Es encontrar los valores de las variables del proceso que producen el mejor valor del criterio de desempeño, una disyuntiva suele existir entre los costos operativos y de capital. Las modificaciones en los procedimientos de diseño de la planta y de funcionamiento se han implementado para reducir costos y cumplir con las restricciones, con un énfasis en mejorar la eficiencia y aumentar la rentabilidad. Condiciones óptimas de operación puede realizarse mediante una mayor automatización a nivel de proceso, plantas, y de la empresa, a menudo llamada la fabricación integrada por ordenador. La optimización también puede conducir a la reducción de costos de mantenimiento, menor desgaste de los equipos, y una mejor utilización del personal. Además, los beneficios intangibles surgen de las interacciones entre los operadores de planta, ingenieros y gestión. Es extremadamente útil para identificar sistemáticamente los objetivos, restricciones y grados de libertad en un proceso o una planta, lo que lleva a este tipo de beneficios como la mejora de la calidad del diseño, más rápido y más fiable solución de problemas y toma de decisiones más rápida (Fogler *et al.*, 2001).

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

2.1.1 Cristalizador batch a vacío

Para el desarrollo de este trabajo se empleó un cristalizador por lotes a vacío, el cual es de acero inoxidable y posee una chaqueta de calentamiento-enfriamiento. Tiene una capacidad de 12.78 L en su interior y 11.10 L en su chaqueta. Está ubicado en el Laboratorio de Cristalización y Generación de Biocombustible, Sección Plantas Piloto del Instituto Tecnológico de Orizaba, el cual es controlado mediante la computadora central empleando el software de instrumentación virtual LabVIEW de National Instruments Inc. Cuenta con lazos de control para la regulación de la presión de vacío, el flujo de vapor hacia la chaqueta de calentamiento y la velocidad de agitación (ver Figura 2.1).

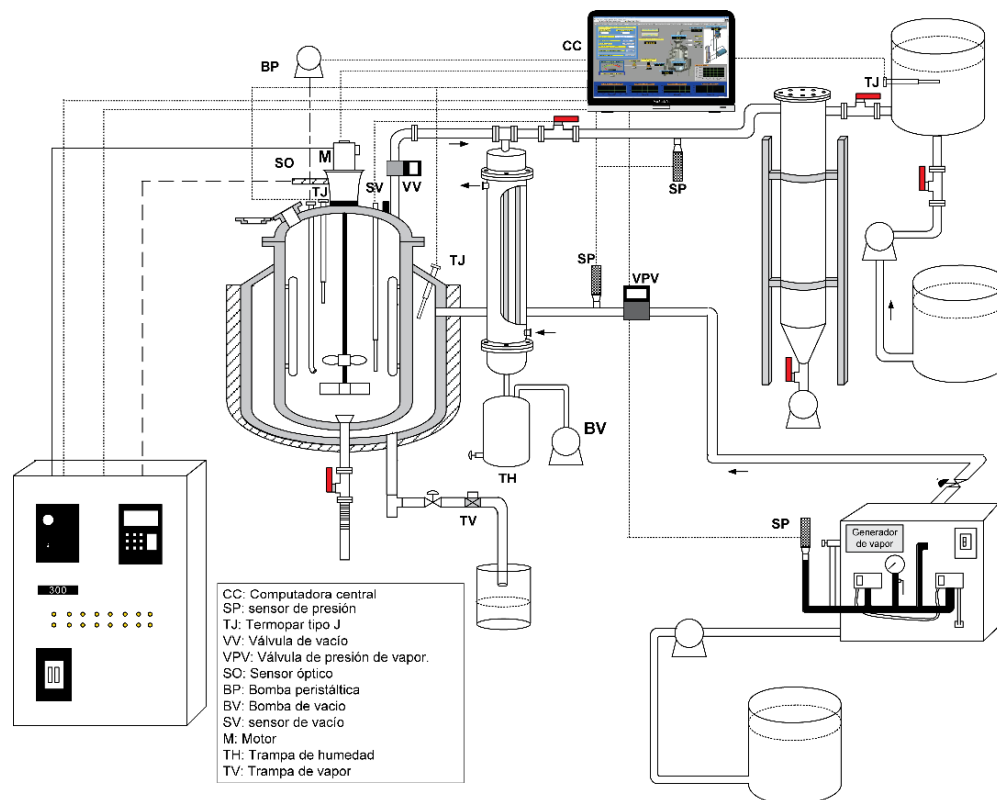


Figura 2.1 Diagrama del cristalizador batch a vacío

Las especificaciones de los dispositivos encargados del control del proceso y el equipo de cómputo del sistema se especifican en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Dispositivos e instrumentación del cristalizador batch a vacío

Cantidad	Instrumento
2	Termopar tipo J temperatura de 0 a 760 °C, longitud de cable de 1 m.
2	Termopozos de 1" de diámetro de entrada NPT, en acero inoxidable.
1	Bomba de vacío marca Felisa modelo FE-1400, potencia 0.33 HP.
1	Válvula solenoide de control proporcional para vapor de 2 vías, de latón, orificio 8 mm, conexión roscada de ½" NPT, temperatura media 140°C. Con controlador digital, marca Burkert.
1	Válvula solenoide de control proporcional de 2 vías, para regulación de vacío, función normalmente cerrada, de acero inoxidable, orificio de 2.0 mm, conexión roscada de ¼" NPT, temperatura media 90°C. Con controlador digital, marca Burkert.
6	Válvula solenoide de 2 vías, normalmente cerrada de ½" de diámetro a 120 VCA, de acero, marca Parker.
3	Válvula solenoide de 2 vías, normalmente cerrada de ½" de diámetro a 120 VCA, de latón, servicio vapor, marca Parker.
6	Válvula de paso para permitir flujo de agua y vapor a través de las tuberías de ½" de diámetro.
1	Válvula reguladora de presión marca Norgren de México ½" con entrada máxima de 21 Kg/cm ² y descarga de 9 Kg/cm ² . Temperatura máxima 234°C.
1	Transmisor de vacío, marca Cole-Parmer de acero inoxidable, modelo 07356-11, rango de operación de temperatura de -29 a 71 °C, rango de operación de presión de 30" inHg a 30 psig, conexión ¼", salida de 4-20 mA, conexión eléctrica 3 ft cable.
2	Transmisor de presión, marca Cole-Parmer de acero inoxidable, modelo 68072-08, rango de operación de temperatura -40° a 85°C, rango de operación de presión de 0 a 100 psig, conexión ¼" NPT.
1	Generador de vapor marca SUSSMAN modelo MBA9. Presión máxima de trabajo 100 Psi. Voltaje de trabajo 240 VAC. Voltaje de control 120 VAC.

Tabla 2.1 Dispositivos e instrumentación del cristalizador batch a vacío. (Continuación)

1	Trampa Termodinámica de ½" NPT. Rango de operación de 3.5 a 600 psi.
1	Bomba de vacío marca DryFast modelo 2044, potencia 0.20 H.P.
1	Bomba hidráulica modelo QB60 marca Clean Water Pump, potencia 1/2 HP, 127 VCA de 1 fase, 3,450 rpm, 35 L/min de capacidad.
1	Sistema de tubería galvanizada para la circulación del agua de calentamiento-enfriamiento de ½" de diámetro.
1	Aislamiento térmico para alta temperatura a base de 1 ½" de espesor de fibra de vidrio, acabado de lámina de aluminio calibre 26, lisa biselada, capacidad de 80 – 150 °C.
1	Manómetro de carátula marca ASHCROFT de 0 a 100 PSI
1	Condensador de superficie de acero inoxidable 316, con entrada de ½" y salida de ¼" con una longitud de 27" y 4" de diámetro.
1	Tanque de plástico de 1100 L de capacidad, con tapa.
1	Trampa húmeda de acero inoxidable 316, con una longitud de 10" y 7" de diámetro, entrada, salida y purga de ½" de diámetro.
1	Cristalizador de acero inoxidable de 12.7779 L de capacidad, chaqueta de calentamiento de 11.1019 L. de capacidad, 4 deflectores de 17 cm de ancho por 3.5 cm de largo, flecha de agitación de 39 cm de largo.
1	Agitador para tanque cerrado modelo NSDB de ⅛ HP (0.125 HP) de potencia, transmisión directa de 1,750 rpm de 1 fase 60 ciclos, 110 VCA totalmente cerrado sin ventilación de acero inoxidable 316, con brida de 4" de diámetro en acero inoxidable con flecha agitadora de 26" de longitud y ½" de diámetro en acero inoxidable 316 y un variador de velocidad con rango de 0 a 1,750 rpm con fusible integrado.
1	Impulsor tipo propela marina de 3" de diámetro con tres hojas de acero inoxidable 316.
1	Impulsor tipo de paletas planas en acero inoxidable 316, de 3" de diámetro.
1	Tacómetro programable. Rango de 5 a 999,990 rpm.
1	Sensor óptico para distancias de 3 ft. Rango de 1 a 150 000 rpm.
1	Microscopio marca ZEISS Primo Star, modelo 37081. Objetivo 4X.
1	Cámara monocromática con video RS-170 con lente de 0.19 mm por píxel.
1	PC, Intel Pentium IV. Sistema operativo XP, memoria RAM 768 MB, disco duro de 40 GB.

Tabla 2.1 Dispositivos e instrumentación del cristizador batch a vacío. (Continuación)

4	Tarjeta de adquisición de datos (NI PCI-6023E, NI PCI-6025E, NI PCI-6711 y NI PCI-232/2). Convertidores analógico-digital y digital-analógico que permiten la entrada/salida de señales analógicas y digitales.
2	Módulo de acondicionamiento de señal (NI SCC-TC02).
1	Tarjeta de adquisición de imágenes (NI PCI-1409).
1	Tarjeta de adquisición de datos: PCI-232/485.2CH. National Instruments, Inc.
1	Tarjeta de adquisición de datos: PCI-6025E. National Instruments, Inc.
1	Tarjeta de adquisición de imágenes: PCI-1407. National Instruments, Inc.
1	Módulo portador blindado: SC-2345, National Instruments, Inc.
2	Módulo de acondicionamiento de señales: SCC-TC02. National
1	Tacómetro digital ACT-3. MonarchInstrument. Rango de medición de 5-999 990 rpm con exactitud de $0.0015\% \pm 1$ rpm, 4-20 mA o 0-5 V, sensibilidad de 0.5 ms y sensor óptico infrarrojo con rango de 1-250 000 rpm.

2.1.2 Equipo de cómputo

El modelado y simulación de un proceso implica dar solución a un gran número de ecuaciones algebraicas y diferenciales de forma simultánea, por lo cual, es indispensable contar un equipo de cómputo con alta capacidad de procesamiento.

Por lo anterior, para las optimizaciones dinámicas para el cálculo de perfiles óptimos de operación es necesario resolver un número elevado de simulaciones lo que implica un aumento en el tiempo computacional. Por lo anterior, en este trabajo se hace uso de un equipo computacional con sistema operativo OEX10-4 (cierra), procesador Intel i7 de 8 núcleos y 16 GB de memoria RAW, detallado en la investigación reportada por Sánchez (2013).

2.1.3 Microscopio Zeiss Primo Star

Para el análisis de la DTC promedio de la semilla de cristal se empleó un sistema de adquisición de imágenes el cual consiste en la captura de micrografías tomadas con una cámara digital de microscopio AxioCamERc5s con sensor MicronMT9P031, 5 Mp de tipo CMOS y conectividad USB y HDMI, acoplada a un microscopio profesional de 4 objetivos de la marca Carl Zeiss, modelo 3708 Primo Star iLED y por medio del uso del software AxionVision Rel. 4.8.2 de Carl Zeis Vision. Las características de los dispositivos electrónicos empleados se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Dispositivos electrónicos para el sistema de adquisición de imágenes

Cantidad	Dispositivos
1	Tarjeta de adquisición de datos: PCI-232/485.2CH. National Instruments, Inc.
1	Tarjeta de adquisición de datos: PCI-6025E. National Instruments, Inc.
1	Tarjeta de adquisición de imágenes: PCI-1407. National Instruments, Inc.
1	Módulo portador blindado: SC-2345, National Instruments, Inc.
2	Módulo de acondicionamiento de señales: SCC-TC02. National Instruments, Inc.
1	Tacometro digital ACT-3. MonarchInstrument. Rango de medición de 5-999 990 rpm con exactitud de $0.0015\% \pm 1$ rpm, 4-20 mA o 0-5 V, sensibilidad de 0.5 ms y sensor óptico infrarrojo con rango de 1-250 000 rpm.

2.1.4 Densímetro digital DMA-4500

El densímetro digital DMA-4500 de alta precisión basa su medición en el método de oscilación armónica de tubo en U (Stabinger *et al.*, 1967). Posee un rango de medición que va de 0 a 3 g/cm³, la alimentación de la muestra en la celda es de 1 ml de solución, el error de medición en la temperatura es de 0.1 °C y de $1 \cdot 10^{-5}$ g/cm³ en la densidad, con un tiempo de medición por muestra de 5 min.

2.2 Método

2.2.1 Propiedades fisicoquímicas y parámetros mecanísticos

Para las propiedades fisicoquímicas se utilizaron ecuaciones reportadas por diferentes autores, para el desarrollo de esta investigación, las cuales son expresadas a continuación:

Entalpía de la solución de cristalización (= - calor de cristalización) es definida como el contenido de calor de la sacarosa cristalizada y la solución saturada menos el contenido de calor de la solución sobresaturada y es aplicable en el rango de 10 °C a 80 °C (Fernández y Ballester, 1974):

$$\Delta H_c = -1.0 - 0.065 T \quad (2.1)$$

Donde ΔH_c está en *Kcal/mol* y T en °C.

El calor específico de la solución se calculó experimentalmente a partir de una sustancia de referencia (agua), aplicando los principios de transferencia de energía de la zona más caliente a la más fría, hasta alcanzar el equilibrio térmico en el sistema (Bolaños y Salcedo 1999). El dispositivo utilizado fue un calorímetro. La expresión obtenida es:

$$Cp_{sol} = \frac{0.018 T^2 - 2.4523 T + 140.0}{100} \quad (2.2)$$

Donde Cp está en *cal/g · °C* y tiene aplicación en el rango de 40 °C a 70 °C.

La viscosidad de la solución saturada de azúcar, fue obtenida de datos reportados en la bibliografía (Chen, 2000) para el rango de 40 °C a 70 °C:

$$\mu_s = \frac{-0.1763197 - 0.03554947 T + 0.0004978231 T^2}{1 - 0.07088015 T + 0.0007452132 T^2} \quad (2.3)$$

Donde μ_s está en $g/cm \cdot s$ y T en $^{\circ}C$.

Posteriormente se muestra la viscosidad de la solución saturada de azúcar con sólidos presentes debido al enfriamiento de la solución para el rango de $40^{\circ}C$ a $70^{\circ}C$:

$$\mu_{st} = \frac{-7.471752 + 0.1699485 T - 0.00101242 T^2}{1 - 0.05265484 T + 0.0003979216 T^2} \quad (2.4)$$

Donde μ_{st} está en $g/cm \cdot s$ y T en $^{\circ}C$.

La densidad de la solución saturada para la sacarosa disuelta en agua en su punto de saturación, fue obtenida mediante datos reportados en la bibliografía (Chen, 2000) para el rango de $40^{\circ}C$ a $70^{\circ}C$:

$$\rho_{st} = \frac{1.808799}{1 + 0.3763944 * e^{(-0.001750181*T)}} \quad (2.5)$$

Donde ρ_{st} está en g/cm^3 y T en $^{\circ}C$.

Para los parámetros mecanísticos se tomaron de los valores reportados por Bolaños *et al.* (2014). Ver Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Parámetros del proceso para la solución de los balances de energía, masa, población y cinéticas de cristalización (Bolaños *et al.*, 2014).

Parámetro	Valor	Unidad
ρ_c	1.588	g/cm^3
ρ_{ag}	1.0	g/cm^3

Tabla 2.3 Parámetros del proceso para la solución de los balances de energía, masa, población y cinéticas de cristalización (Bolaños *et al.*, 2014). (Continuación)

k_v	$\pi/6$	-----
K_b	1.38×10^{-23}	J/K
A_1	2,004.465	cm^2
V_j	11,102.9	cm^2
U_1	0.3943	$J/(\text{°C} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^2)$
T_0	70	°C
L_0	0.0019126	cm
Cp_a	586.2	$J/(Kg \cdot K)$
Cp_s	2,468.7	$J/(Kg \cdot K)$

Se especificó el modelo mecanístico empleado para las cinéticas de cristalización: nucleación y crecimiento. A partir de las propiedades físico-químicas y parámetros mecanísticos se realizó el cálculo para dar solución de las ecuaciones de nucleación y crecimiento, las cuales se presentan a continuación (Mersmann, 2001).

El coeficiente de difusividad ver (Ec. 2.6):

$$D_{AB} = \frac{kT}{2\pi\eta_L d_m} \quad (2.6)$$

En donde η_L representa la viscosidad de la solución (g/cm*s) y d_m es el diámetro de la molécula de azúcar (cm) y está representada por la Ecuación:

$$d_m = \left(\frac{PM_s}{\rho_c * N_a} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.7)$$

La tensión interfacial se describe mediante la Ecuación:

$$\gamma_{CL} = kTK(C_C N_A)^{2/3} \ln\left(\frac{C_C}{C^*}\right) \quad (2.8)$$

2.2.2 Solución de la Ecuación del Balance de Población por el método de momentos de distribución de tamaño de cristal

En este trabajo de investigación, se asume que la Ecuación del Balance de Población (EBP) y el crecimiento es independiente del tamaño de cristal e independiente a la muerte de los cristales, además considera los cambios de volumen del licor. Se modificó la Ecuación 1.14, (Apéndice B1) considerando que el proceso es de tipo batch. A continuación, se presenta la solución matemática de la EBP por el método de momentos en donde se considera la variación del volumen de licor y las consideraciones tomadas por Choong y Smith (2004). El número de momentos utilizados están en función de la media del diámetro de la partícula empleada, en este caso es la D(4,3), por lo que se requiere hasta el momento 4 más uno extra para el cálculo de la desviación estándar S(4,3).

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B^0 \quad (2.6)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0 (1 + \ln(V)) \quad (2.7)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1 (1 + \ln(V)) \quad (2.8)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G\mu_2 (1 + \ln(V)) \quad (2.9)$$

$$\frac{d\mu_4}{dt} = 4G\mu_3 (1 + \ln(V)) \quad (2.10)$$

$$\frac{d\mu_5}{dt} = 5G\mu_4 (1 + \ln(V)) \quad (2.11)$$

donde:

μ_0 es el momento cero de la distribución del cristal (Num. Part. / volumen de licor), μ_1 es el momento uno de la distribución de tamaño de cristal (cm / volumen de licor), μ_2 es el momento dos de la distribución de tamaño de cristal (cm² / volumen de licor), μ_3 es el momento tres de la distribución de tamaño de cristal (cm³ / volumen de licor).

De esta manera la ecuación de balance de población se reduce a un conjunto de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias acopladas (EDO's).

2.2.3 Programación en Matlab de las ecuaciones mecánicas

Para obtener la zona metaestable se desarrolló la programación de las ecuaciones mecánicas y se simularon las condiciones de operación de la cristalización de azúcar de caña refinada a diferentes temperaturas de saturación (40, 50, 60 y 70 °C) basadas en la ecuación de Mersmann (2001) que describe el comportamiento de la nucleación primaria homogénea (B_{hom}) ver Apéndice C.2, mientras tanto α es un valor de ponderación. El algoritmo para la programación se presenta en la Figura 2.2.

2.2.4 Programación en Matlab del modelo matemático

Para dar solución al conjunto de ecuaciones algebraicas y diferenciales, es necesario trasladarlas a un lenguaje de programación que permita obtener soluciones en forma rápida y confiable aprovechando las capacidades de procesamiento de los equipos a los que se tienen acceso actualmente. El software empleado para la solución numérica del modelo matemático será MATLAB de la empresa MathWorks Inc.

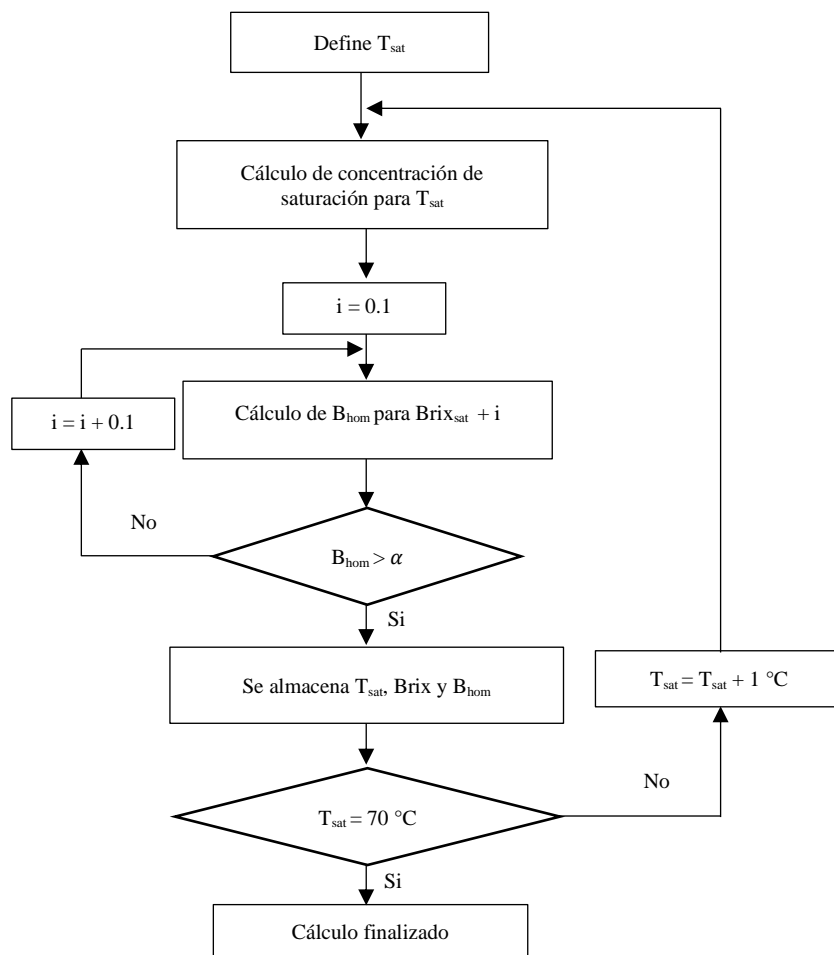


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la generación del código

MATLAB integra computación, visualización y programación en un ambiente computacional donde los problemas y soluciones pueden ser expresados en una notación matemática familiar. Algunos de los usos típicos de MATLAB incluyen matemáticas y computación; desarrollo de algoritmos, modelado, simulación y desarrollo de prototipos; análisis de datos, exploración, visualización, gráficos científicos y de ingeniería.

El continuo mejoramiento de MATLAB lo hace un vehículo ideal para el estudio de problemas en todas las disciplinas que manipulen contenido matemático (Yakimenko, 2011).

Para la escritura del modelo matemático se crea un archivo con extensión *.m* donde se deben incluir las ecuaciones diferenciales, ecuaciones algebraicas, parámetros del modelo y variables, así como definir el método numérico que se empleará para resolver las ecuaciones diferenciales.

A continuación, se presenta la metodología escrita para la resolución del simulador (Ver. Figura 2.3), el cual incluye secciones que describen su uso para así demostrar su entendimiento de una manera más clara y fácil.

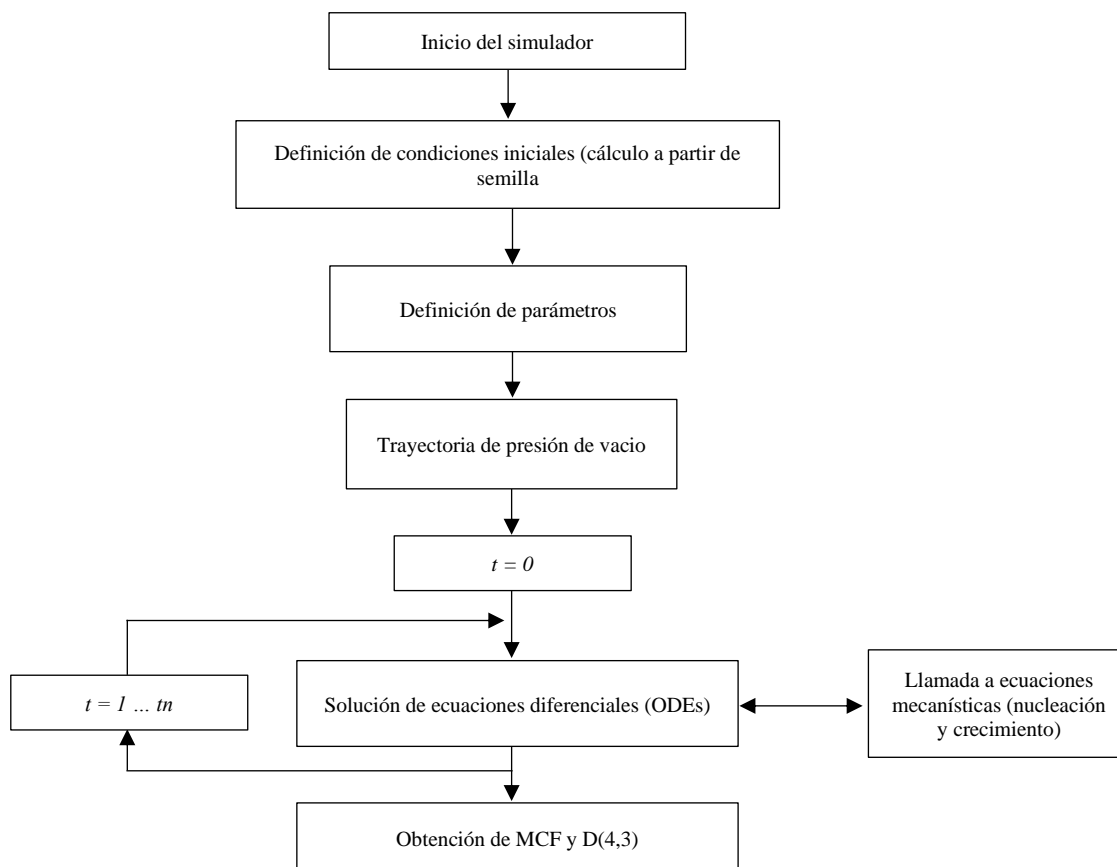


Figura 2.3 Etapas del cálculo mediante el código generado

2.2.5 Método numérico para la solución del sistema de Ecuaciones Diferenciales Ordinarias (ODE's)

El método numérico para la solución del sistema de ODE's, que se planteó para el desarrollo de esta investigación fue el método de *ode23s* ya que permite la evaluación de los sistemas de ecuaciones diferenciales en un tiempo menor, sin sacrificar precisión en los resultados, esta herramienta proporcionada por MATLAB ofrece alternativas de solución para el tipo de problemas de ODE's planteadas en la investigación, a pesar de que la familia de métodos Runge-Kutta funcionan adecuadamente, existe una clasificación de problemas denominados rígidos (stiff). La rigidez significa que la solución puede cambiar en una escala de tiempo que es muy corta comparada con el intervalo de integración, lo que causa la disminución del tamaño de paso de integración a valores muy pequeños. Por lo anterior, los métodos que no son diseñados para sistemas rígidos pueden trabajar extremadamente lento (Yakimenko, 2011).

2.2.6 Cálculo de las condiciones iniciales

Se calcularon las condiciones iniciales para dar solución a las ecuaciones del método de momentos, a partir de la masa y DTC de la semilla empleada en las corridas experimentales reportados por Velázquez (2010) y Galicia (2015). En donde se realizar simulaciones para obtener los momentos 0-5 que permitan conocer la $D(4,3)$ y $S(4,3)$. Estos parámetros se obtienen a partir de los momentos de la distribución mediante las siguientes expresiones Bolaños *et al.* (2014):

$$D(4,3) = \frac{\mu_4}{\mu_3} \quad (2.13)$$

$$S(4,3) = \sqrt{\left(\frac{\mu_5}{\mu_3}\right)^2 + \left(\frac{\mu_4}{\mu_3}\right)^2} \quad (2.14)$$

Se validaron los resultados obtenidos del simulador para discutir las capacidades de predicción de los modelos mecanísticos empleados para la velocidad de nucleación y crecimiento.

Para la predicción de las zonas de concentración se partió de los resultados obtenidos para la validación experimental. Se resolvió la ecuación modificada de velocidad de nucleación dentro del rango de 40 a 70 °C. Se empleó ode23s en MATLAB ya que el tiempo de simulación se realizó más rápido, por último, se validaron los resultados contra datos experimentales reportados por Alvarado (2009) y Velázquez (2010). Se realizó un cálculo de error de predicción para encontrar el nivel de precisión del modelo matemático para la predicción de las zonas de concentración.

2.2.7 Optimización del perfil de temperatura

Para la búsqueda de las condiciones óptimas de presión de vacío que maximice la masa de cristal formada (MCF) en la cristalización batch de azúcar de caña, se realizó la optimización de un perfil de presión de vacío que se efectúa segmentando el tiempo de lote en 90 intervalos (1 min), en donde la presión de vacío es variable para afectar de forma directa la temperatura del interior del cristizador (ver Ec 2.15). Por tal motivo, la variable de decisión es un vector para la presión de vacío con dimensiones 90x1, el cual se plantea a continuación:

$$\mathbf{T}, \text{sem} = \arg \max_{\substack{Pv \in [18,25] \\ \text{sem} \in [4,8]}} MCF_{\text{tf}} \quad (2.15)$$

Se maximizó la MCF_{tf} a partir de las presiones de vacío establecidas dentro del rango de 18 a 25 inHg, el cual estará sujeto a las ecuaciones de nucleación primaria homogénea, crecimiento de cristal, balance de masa, balance de energía y el método

de momentos. Se definió un valor de $D(4,3)$ del tiempo inicial al tiempo final de tal manera que maximice la masa de cristal, sujeto a las siguientes restricciones: incremento de presión de vacío sea superior a cero, masa de semilla sembrada en un intervalo de 0 a 8 g, teniendo una $D(4,3)$ mayor a $450 \mu\text{m}$.

$$\Delta PV > 0$$

$$0 < MS < 8$$

$$18 < PV < 25 \text{ (inHg)}$$

$$D(4,3)_{t=tf} > 450 \mu\text{m}$$

Se resolvió la optimización mediante la segmentación en intervalos constantes del tiempo del proceso para generar una trayectoria de presión de vacío para los 90 min del tiempo del proceso que coincida con los 90 min de tiempo considerando las restricciones anteriormente planteadas.

La solución del problema de optimización hace uso de la función *fmincon* acoplado a *multistart*, el cual realiza múltiples optimizaciones para asegurar el óptimo global. La Figura 2.4 muestra de forma básica las etapas que sigue el simulador para la solución de la Ec (2.15).

Se desarrolló un código para la optimización de perfil de temperatura el cual consta de dos módulos: uno para la evaluación de las restricciones, y uno para el programa principal de optimización. Debido al uso de la función con 10 *multi-start* esta optimización toma un tiempo computacional aproximadamente de 7 h, ya que se realizan múltiples optimizaciones variando de manera aleatoria los puntos iniciales de las variables de decisión.

Una vez finalizado un cálculo, MATLAB regresa el valor óptimo de la función de restricciones para la evaluación del punto óptimo, la cual de resultar favorable será indicativo de que se cuenta con el perfil de temperatura deseado (máximo global), de

lo contrario MATLAB regresa un mensaje de advertencia indicando que es necesario ajustar los límites superior e inferior de las variables de decisión para así volver a resolver el modelo.

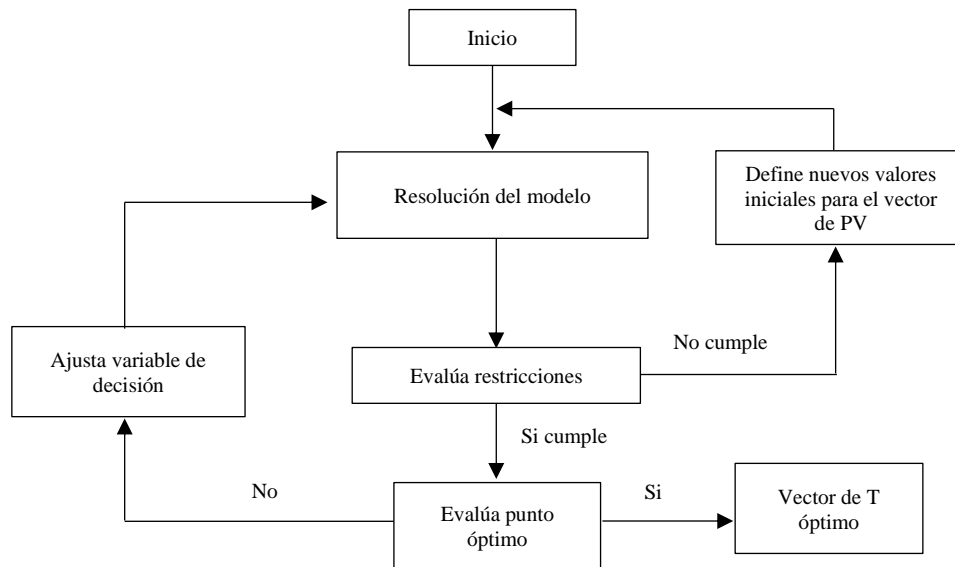


Figura 2.4 Diagrama de flujo para la optimización de perfil de temperatura

2.2.8 Determinación de la semilla sembrada

Se determinó la cantidad de semilla necesaria para que las partículas sembradas tengan un crecimiento mayor al final del batch. Esto se calculó mediante las ecuaciones para los momentos de distribución (volumen, superficie, longitud y número de partículas).

Se desarrolló como un código adjunto en Matlab al código fuente, para conocer la semilla necesaria que obtendrá el mejor resultado.

$$\mu_3 = \frac{\mu_4}{D(4,3)} \quad (2.16)$$

$$\mu_2 = \frac{\mu_3}{D(3,2)} \quad (2.17)$$

$$\mu_1 = \frac{\mu_2}{D(2,1)} \quad (2.18)$$

$$\mu_0 = \frac{\mu_1}{D(1,0)} \quad (2.19)$$

2.2.9 Validación experimental del perfil óptimo de temperatura

Los resultados simulados fueron comparados contra los resultados experimentales empleando el perfil óptimo de temperatura para la cuantificación del error, asegurando la validez de los algoritmos de optimización empleados, generando resultados escalables a diferentes condiciones de operación. Esto permitió concluir adecuadamente el desarrollo del modelo matemático y la metodología de la optimización del perfil de temperatura.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Simulador

El simulador desarrollado para resolver el modelo matemático se encuentra contenido en un archivo de MATLAB en el Apéndice C.1 se presenta con el nombre de Cineticas_17, al cual se puede acceder desde la ventana principal de MATLAB, en la sección Current Folder haciendo un doble clic sobre el archivo. El simulador cuenta con la flexibilidad de modificar, actualizar e inclusive agregar ecuaciones y propiedades físicas. Su uso está destinado a la simulación de un cristizador por lotes a vacío de azúcar de caña. Pueden incluirse propiedades de las impurezas si se cuenta con las propiedades fisicoquímicas adecuadas.

El simulador consta de las siguientes secciones:

1. Definición de propiedades y condiciones iniciales de la simulación
2. Configuración de la simulación y tiempos de proceso
3. Solución de ecuaciones diferenciales y algebraicas
4. Resultados

A lo largo del simulador se encuentran incluidos algunos comentarios los cuales facilitan su uso y entendimiento. A continuación, se detallan las características del simulador construido.

3.1.1 Configuración de propiedades físicas y condiciones iniciales

El simulador permite la configuración de las propiedades físicas y condiciones iniciales, tiene como objetivo permitir al usuario modificar las principales constantes

relacionadas con las propiedades físicas de la solución compuesta por el soluto (cristal de azúcar), solvente (agua), impurezas de la solución y propiedades de diseño del equipo, así como información técnica de cada una de estas variables.

De igual manera el simulador permite modificar las características físicas del sistema, la Figura 3.1 muestra los valores de las principales constantes físicas del proceso de la cristalización por lotes al vacío. El simulador está enfocado a la cristalización de azúcar de caña y toman en cuenta que la solución (solvente- soluto) es un licor libre de impurezas (ideal), aunque el simulador está preparado para trabajar en soluciones de proceso, proporcionándole información sobre la pureza de la solución. Las principales propiedades físicas del proceso que se pueden modificar son:

- Propiedades del agua (solvente)
- Propiedades del cristal (soluto)
- Propiedades de las impurezas
- Propiedades relacionadas a la transferencia de energía
- Propiedades de la siembra (semilla)

```

1  % =====
2  %
3  % INSTITUTO NACIONAL DE MEXICO
4  % INSTITUTO TECNOLOGICO DE ORIZABA
5  %
6  % MAESTRIA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA
7  % CABRERA PALACIOS SAUL ALEJANDRO
8  %
9  function [A,t,Q]=Cineticas_16(t1,t2)
10 %
11 % =====
12 % CONSTANTES
13 % =====
14 % Propiedades del agua
15 % rhoA = 1.0 % Densidad del agua
16 %
17 % Propiedades del cristal
18 % Rho_Cris = 1.58 % Densidad del cristal sólido (gr/cm^3)
19 % Kv = pi/6; % Factor de forma del cristal (dimensional)
20 % Lo = 0.0019126; % Longitud inicial del cristal (cm)

```

Figura 3.1 Simulador Cineticas_17

3.1.2 Ejecución de la simulación

Una vez configuradas las propiedades físicas y condiciones iniciales, estas tienen como objetivo especificar tiempo inicial “*t_i*” y tiempo final “*t_f*” (en min), en el que se lleva a cabo la simulación. La variable tiempo es muy importante, puesto que el simulador es dinámico. El tiempo inicial en el proceso es el momento en el que se lleva a cabo el ensemillamiento de la solución, con el siguiente comando de ejecución “`>>[A,t,O] = Cineticas_17(ti,tf)`”.

A representa los resultados de las ecuaciones algebraicas, en la matriz **O** se encuentran almacenados los resultados de las ODEs y **t** contiene los tiempos de integración para las ODEs, los intervalos de tiempo son variables debido al algoritmo empleado (ode23s).

3.1.3 Resultados

Las matrices de resultados **A**, **O** y **t** son almacenadas en la sección *workspace* desde la cual pueden guardarse en formato *.mat*. Las variables que el simulador puede proporcionar son los modelos matemáticos (ecuaciones diferenciales, ecuaciones algebraicas complementarias, constantes de propiedades físicas y parámetros mecánicos) y para facilitar la identificación de los resultados se presentan las Tablas 3.1 y 3.2.

Tabla 3.1 Lista de las variables contenidas en **A**

Columna	Variable	Columna	Variable
1	Flujo de evaporado	17	Velocidad de condensación
2	Temperatura de la chaqueta	18	Volumen de agua
3	Entalpia del evaporado	19	Volumen de sacarosa
4	Velocidad de nucleación	20	Energía del evaporado

Tabla 3.1 Lista de las variables contenidas en **A** (Continuación)

Columna	Variable	Columna	Variable
5	Sobresaturación relativa	21	Masa de solución
6	Masa total	22	Masa de cristal formado
7	Velocidad de crecimiento	23	Distribución D(4,3)
8	Volumen de solución	24	Distribución S(4,3)
9	Densidad del licor	25	Distribución D(3,2)
10	Masa de sacarosa	26	Distribución S(3,2)
11	Entalpia del líquido condensado	27	Distribución D(2,1)
12	°Brix de la solución	28	Distribución S(2,1)
13	Entalpia suministrada al sistema	29	Distribución D(1,0)
14	Entalpia de cristalización	30	Distribución S(1,0)
15	Perfil de presión de vacío	31	Velocidad de agitación
16	Entalpia de la entrada de vapor	32	Capacidad calorífica del licor

Tabla 3.2 Lista de las variables contenidas en **O**

Columna	Variable	Columna	Variable
1	Momento 0 de la distribución	6	Momento 5 de la distribución
2	Momento 1 de la distribución	7	Concentración de licor
3	Momento 2 de la distribución	8	Temperatura del interior
4	Momento 3 de la distribución	9	Masa de agua

	distribución		
5	Momento 4 de la distribución	10	Temperatura de la pared metálica

3.2 Condiciones de operación de corridas

Como se mencionó anteriormente, los datos experimentales se obtuvieron del trabajo realizado por Alvarado (2009) los cuales se aplicaron para validación de las ecuaciones mecánicas de nucleación y crecimiento. Las condiciones de operación para los experimentos constan de las siguientes características:

Corrida 1

Presion de vacio: 21.5 inHg durante los primero 30 min y posteriormente 25 inHg.

Tiempo de evaporación: 30 min

Agitacion: Cte 225 rpm

Corrida 2

Presion de vacio: 21.5 inHg durante los primero 40 min y posteriormente 25 inHg.

Tiempo de evaporación: 40 min

Agitacion: Cte 225 rpm

Corrida 3

Presion de vacio: 22.5 inHg durante los primero 30 min y posteriormente 25 inHg.

Tiempo de evaporación: 30 min

Agitacion: Cte 225 rpm

Corrida 4

Presion de vacio: 22.5 inHg durante los primero 40 min y posteriormente 25 inHg.

Tiempo de evaporación: 40 min

Agitacion: Cte 225 rpm

3.3 Primera zona metaestable

La velocidad nucleación está fuertemente interrelacionada con la amplitud de la zona metaestable, un conjunto de sistemas para cristalizar respectivamente. La Figura 3.2 muestra el comportamiento simulado de la amplitud de la primera zona metaestable ver Apéndice. C.2, es estrecha en el rango de 55 – 40 °C, es decir la región de crecimiento es pequeña lo que provoca que la nucleación surja súbitamente y que dichos núcleos sean de tamaño pequeño, conocer la zona metaestable proporcionará un mejor control de la sobresaturación lo que se verá reflejado en la calidad del producto final (DTC y MCF).

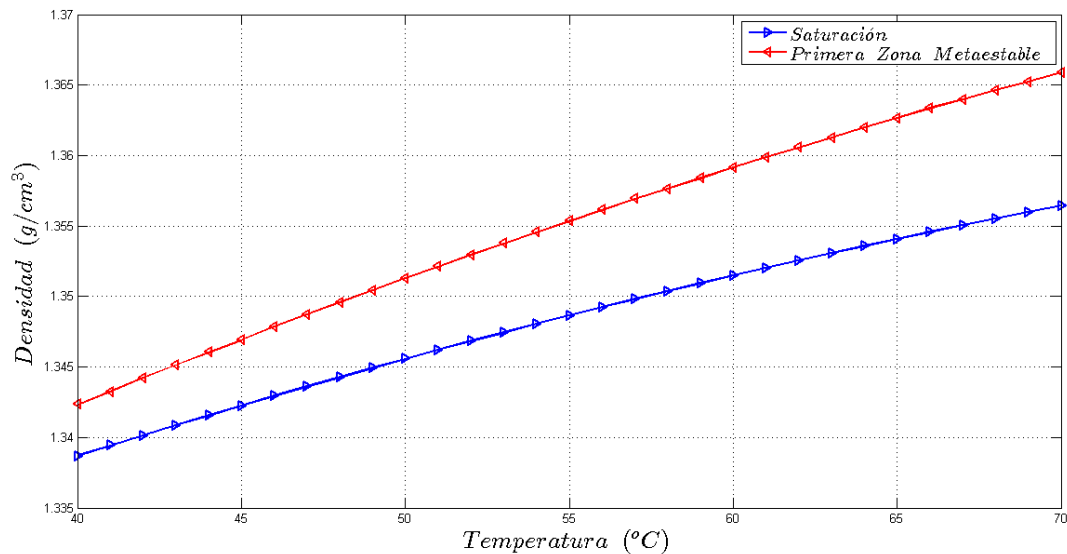


Figura 3.2 Comportamiento simulado de la primera zona metaestable

3.4 Distribución de tamaño de cristal $D(4,3)$ y desviación estándar del diámetro de cristal $S(4,3)$

Los cristales deben de tener un diámetro uniforme de 150 μm , en la Figura 3.3 se presenta el comportamiento experimental de la distribución de tamaño de cristal $D(4,3)$

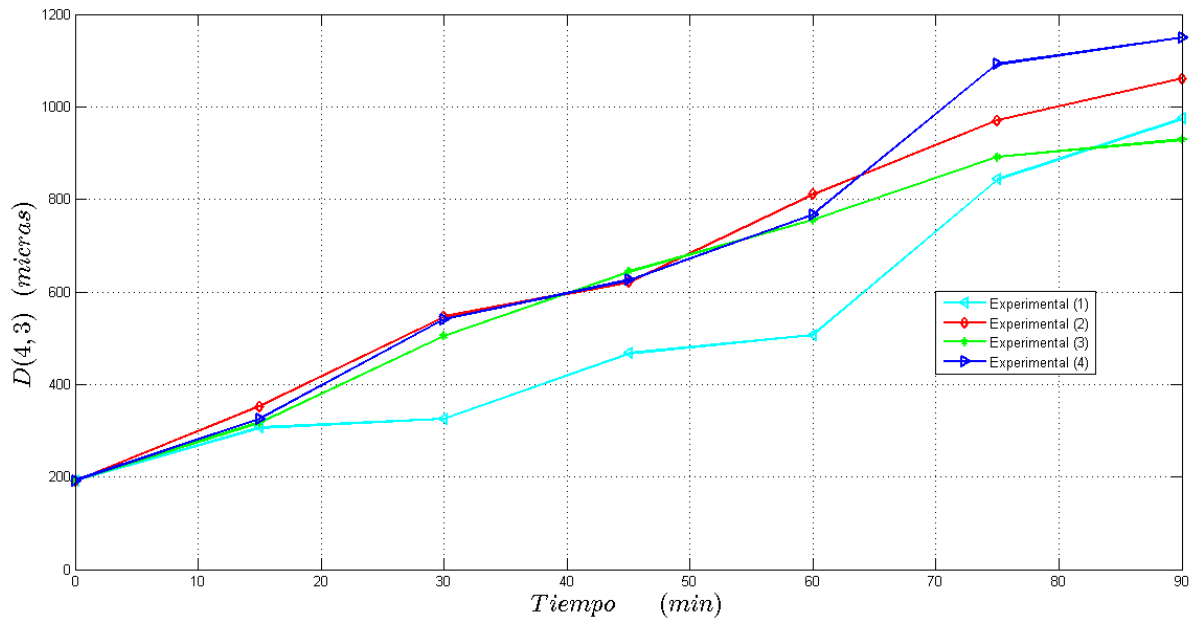


Figura 3.3 Comportamiento experimental de la $D(4,3)$

y en la Figura 3.4 se muestra el comportamiento experimental la desviación estándar del diámetro de cristal $S(4,3)$, estos parámetros son de gran importancia a nivel industrial ya que se busca obtener una $D(4,3)$ específica para minimizar las pérdidas de sacarosa a través de las etapas posteriores a la cristalización como lo son, la clarificación, la filtración y la evaporación debido que en los diferentes procesos existen pequeñas perdidas que repercuten en el rendimiento económico de la empresa, de los datos reportados por Alvarado (2009), en donde obtuvo resultados para cada corrida y cada tiempo de muestreo, en la cual se observa que la Corrida 2, 3 y 4 mantiene una trayectoria uniforme, no siendo de la misma forma para la Corrida 1. Por otra parte, la Corrida 2, 3 y 4 presenta el mayor agotamiento de la solución y por lo que presenta un mayor crecimiento de cristal ($D(4,3)$), también, se observa que a partir del minuto 60 se manifiesta un incremento en la $D(4,3)$ y $S(4,3)$, los cuales son parámetros que están relacionados directamente. La masa de cristal formado (MCF) obtenida en cada corrida fueron de 5,226.89 g para la Corrida 1, 5,111.6 g para la Corrida 2, 4,890.2 g para la Corrida 3 y 4,902.2 g para la Corrida 4.

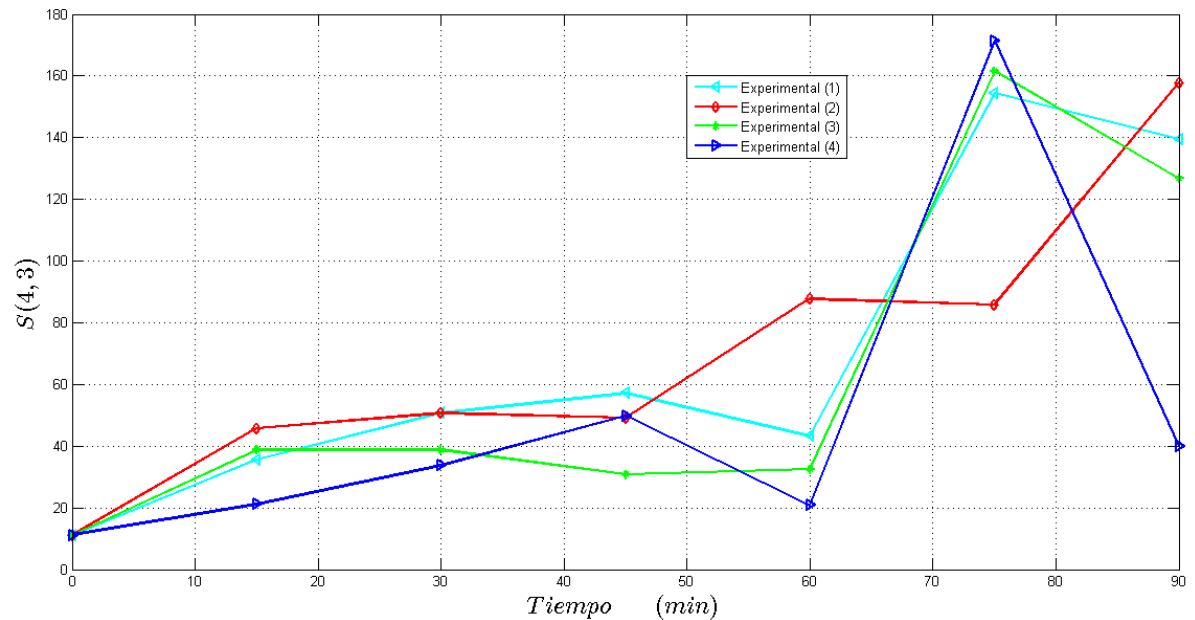


Figura 3.4 Comportamiento experimental de la $S(4,3)$

3.5 Optimización del perfil de temperatura

Para la solución del problema de optimización formulado en la Ec. (2.15) y representado esquemáticamente en la Figura 2.4 se desarrolló una programación en MATLAB 2014a, la cual está dividida en 3 módulos: 1) Simulador Cineticas_17 (ver Figura 3.1), 2) Módulo de evaluación de restricciones (ver Figura 3.5) y 4) Módulo general de optimización (ver Figura 3.6).

```

1      % RESTRICCIONES
2      function [c,ceq] = restricciones(Pvac)
3
4      c = zeros(length(Pvac));
5      for i=2:91
6          c(i) = Pvac(i-1)-Pvac(i)-0.02;
7      end
8
9      ceq = [];
10     end

```

Figura 3.5 Módulo de evaluación de restricciones

```

1      % Definición de valores iniciales y límites
2 -    x0 = [0.18221*ones(1,91)];
3 -    x1 = [0.078240*ones(1,91)];
4 -    xu = [0.312394*ones(1,91)];
5
6      % Construcción del problema de optimización
7 -    ms = MultiStart('UseParallel','always','Display','iter');
8 -    opts = optimset('Algorithm','active-set','MaxFunEvals',4500,'TolFun',1e-2,'TolX',1e-2,'Tolcon',1e-3);
9 -    problem = createOptimProblem('fmincon','objective','lb',x1,...
10         'x0',x0,'ub',xu,'options',opts,'nonlcon',@restricciones);
11
12     % Solución del problema de optimización
13 -    [x,fval,exitflag,output,solutions] = run(ms,problem,6);
14
15     % Guarda los resultados
16 -    save 'MCF_optimo.mat'

```

Figura 3.6 Módulo general de optimización

El módulo de evaluación de restricciones realiza cálculos que no afecten al módulo general de optimización del perfil de temperatura.

En la Figura 3.6 puede observarse la programación del módulo general de optimización, haciendo notar el uso de la opción “*UseParallel*” activada para acelerar la velocidad de cálculo. En esta investigación se observó que el uso de las funciones en paralelo de MATLAB no siempre es adecuado, y debe activarse o no dependiendo del equipo de cómputo que se utilice. Lo anterior se debe a que previo a realizar la optimización, MATLAB requiere de un tiempo para el ordenamiento del algoritmo y envió a cada núcleo del procesador del equipo de cómputo.

Como resultado de un análisis detallado, se recomienda activar la función de cálculos en paralelo cuando se deseen realizar optimizaciones que tomen más de 10 min en realizarse, o cuando la función *multi-start* realice más de 5 pruebas aleatorias. La Figura 3.7 muestra parte de los resultados generados por MATLAB para el perfil óptimo de temperatura.

Iter	F-count	f(x)	Max constraint	Line search steplength	Directional derivative	First-order optimality	Procedure
0	10	150	1300				Infeasible start point
1	20	148.999	1275	1	-0.969	1	
2	30	77.6884	1119	1	-0.984	415	
3	40	105.932	9.218	1	0.996	42.7	Hessian modified
4	50	101.854	4.04	1	-0.996	0.273	Hessian modified
5	60	101.286	-6.226	1	-0.0223	0.539	
6	71	100.543	1.963	0.5	-0.226	0.86	Hessian modified
7	81	100.35	1.511	1	-0.0372	0.143	
8	105	100.35	1.508	-6.1e-05	-0.0609	2.32	Hessian modified
9	115	100.356	1.1	1	0.0192	0.0834	
10	125	100.378	0.1604	1	0.124	0.0949	
11	136	100.258	-2.181	0.5	-0.0257	0.334	Hessian modified
12	147	100.184	-2.393	0.5	-0.0244	0.17	
13	161	100.143	-1.223	0.0625	-0.114	0.544	Hessian modified
14	171	100.106	0.2438	1	-0.433	804	
15	190	100.104	-0.02585	0.00195	-0.986	0.684	Hessian modified
16	205	100.104	-0.02506	0.0312	-0.0982	0.107	
17	222	100.104	-0.02485	0.00781	-0.0358	0.027	
18	232	99.432	6.013	1	-0.0249	0.86	Hessian modified twice
19	242	87.4181	201.5	1	-0.028	1.95e+03	Hessian modified
20	252	98.6172	43.97	1	0.747	9.11	

Figura 3.7 Resultados de MATLAB para la optimización del perfil de temperatura

El gráfico de efecto de la presión y temperatura sobre la MCF se muestra en la Figura 3.8, el cual muestra los resultados de la optimización del perfil de temperatura en el que se observan zonas elevadas que verifican la existencia de puntos óptimos.

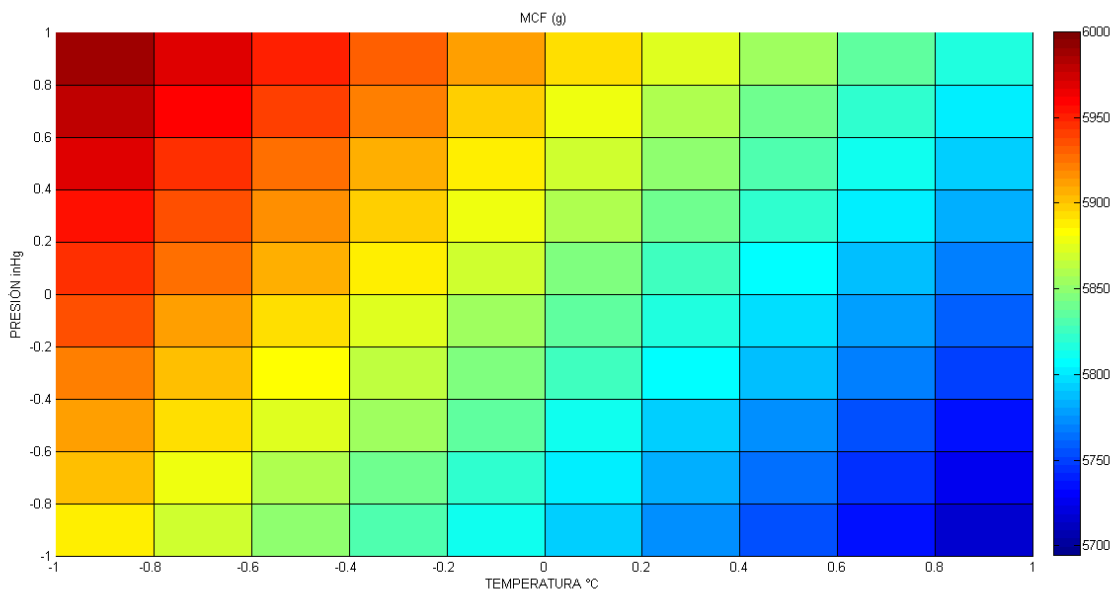


Figura 3.8 Efecto de la presión y temperatura sobre la MCF

Dentro de cada región se especifican los valores de la presión de vacío y temperatura, así como la masa probable formada que permita conocer los valores óptimos de las variables en estudio, como se puede observar en el gráfico a mayor presión y menor temperatura, existe mayor formación de masa de cristales, debido a que lo que se está buscando es maximizar la cantidad de masa formada, se decide por tomar como valores óptimos de operación la ruta marcada por la maximización de la MCF con valores de 22.7 inHg para la presión de vacío y 30 minutos de evaporación constante, porque con estos se obtiene la mayor cantidad de masa de cristales (5265 g).

Cabe mencionar que la industria azucarera mexicana actual, tiene como objetivo principal obtener la mayor cantidad de masa de cristal formado posible y controlando la adecuada distribución de su tamaño de cristal.

3.6 Análisis de gráficas de resultados

Para realizar la comparación de los resultados obtenidos con el simulador se configuró una simulación con las siguientes condiciones:

- Tiempo de proceso: 90 min.
- Tiempo de evaporación: 40 min.
- Presión de vacío en la etapa de evaporación: 22.5 inHg.
- Perfil de enfriamiento: natural.
- Carga inicial de azúcar: 6464.62 g.
- Velocidad de agitación: 225 rpm.
- Temperatura inicial: 70 °C.

3.6.1 Temperatura interna

La temperatura interna del cristalizador es una variable clave en el proceso al generar la evaporación del solvente (agua) y propiciar la migración del soluto (azúcar) hacia las caras o superficie de los cristales sembrados, por lo cual afecta directamente a la cantidad de MFC que se obtiene al final del batch. Bolaños *et al.*, (2008) realizaron un estudio comparativo con diferentes perfiles de enfriamiento de lo que obtuvieron como resultado que el perfil de enfriamiento natural es el que presenta mejores rendimientos. En la Figura 3.9 se presenta la comparación entre datos experimentales de esta investigación y los simulados para el perfil de enfriamiento natural, referente a esta investigación.

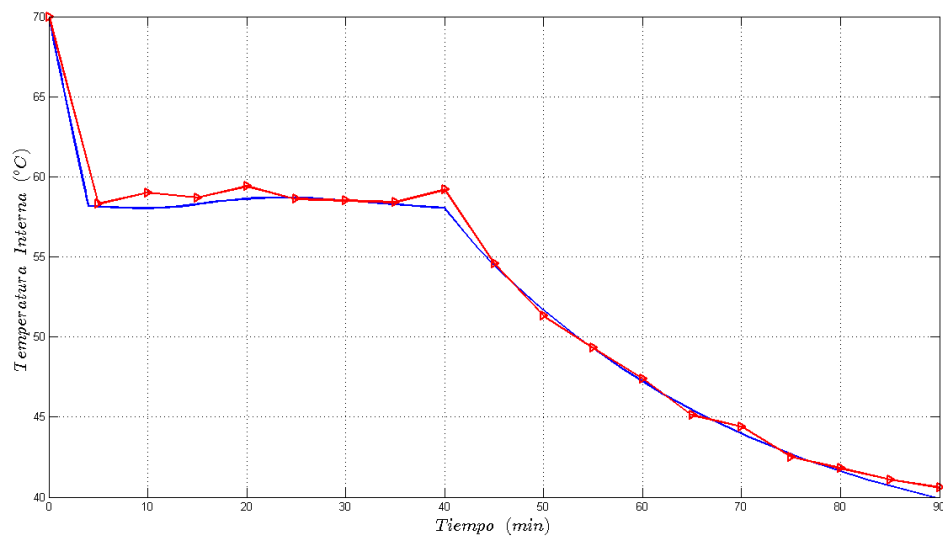


Figura 3.9 Temperatura interna experimental vs simulada

El ajuste es adecuado, ya que se puede apreciar que en la etapa de evaporación constante (min 0 - 40) la temperatura se mantiene en un rango de 58 °C debido a que la presión de vacío aplicada en el cristalizador es de 22.5 inHg. Después del min 40 la presión de vacío es aumentada a 25 inHg en forma escalón, por lo que la temperatura interna sigue una trayectoria de enfriamiento natural, lo que se aplica con los datos simulados y lo observado en forma experimental.

3.6.2 Sobresaturación relativa

La sobresaturación relativa es una de las variables más importantes en la cristalización debido a que es la fuerza impulsora de la nucleación y crecimiento afectando directamente la DTC. En un proceso donde se desean alcanzar altos rendimientos y cristales grandes se busca que la sobresaturación se encuentre lo más próxima a 0, ya que esto asegura que el proceso se encuentra sobre la primera zona metaestable y se agota el soluto disponible en la cristalización favoreciendo el crecimiento del cristal. En la Figura 3.10 se realiza la comparación entre los datos experimentales de esta investigación y los datos calculados por el simulador. Debido a que la curva de saturación empleada para la sobresaturación es calculada en función de los °Brix se puede observar el mismo comportamiento al inicio del proceso, la adición de la semilla al inicio del batch genera un incremento en la sobresaturación. Para la segunda parte del proceso (a partir del min 45) se puede apreciar que los datos experimentales vs el simulador en los puntos señalados tienen una tendencia similar.

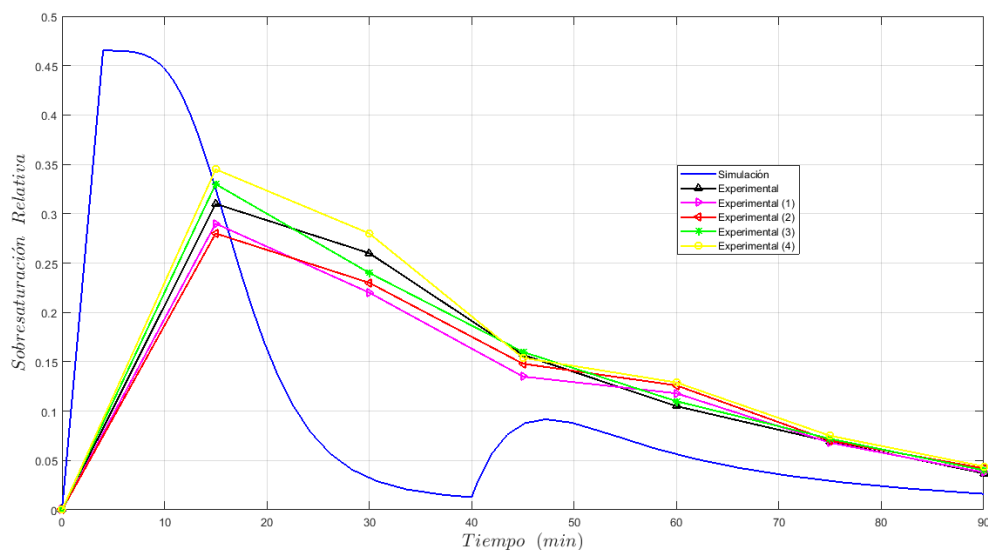


Figura 3.10 Sobresaturación relativa experimental vs simulada

3.6.3 Velocidad de nucleación primaria homogénea

La velocidad de nucleación es una propiedad característica de la cristalización y define la velocidad de generación de nuevos cristales sobre los cuales no se tiene un control de la DTC. En este trabajo se empleó la Ecuación (1.8), la cual es una ecuación mecánicas que permite la involucración de las propiedades reales en el proceso (Mersmann, 2001); se empleó para demostrar que tiene un funcionamiento enfocado a lo que realmente sucede en la cristalización de azúcar de caña.

Determinar experimentalmente la velocidad de nucleación es una tarea difícil por lo que no se tienen datos experimentales de la Planta Piloto, por tal motivo, en la Figura 3.11 únicamente se presentan los datos simulados de la velocidad de nucleación primaria homogénea, en la cual se observa una velocidad de nucleación mayor en la simulación 2 y 1 con un tiempo de 15 min, posteriormente se observa un decremento de la velocidad de nucleación conforme concluye el tiempo de la corrida a los 90 minutos, sin embargo para las simulaciones 3 y 4 durante los primeros 15 min de operación, la velocidad de nucleación es menor lo que sugiere que se encuentra dentro de la zona metaestable, lo que favorece el crecimiento de los cristales originando rendimientos elevados y cristales con tamaño $D(4,3)$ mayor, la cinética de velocidad de nucleación homogénea favorecerá al crecimiento de la masa de cristal formado (MCF) y se obtendrá una distribución de tamaño de cristal (DTC) específica, para que se obtenga un control de operación más adecuado lo que permitirá agotar en mayor parte la solución en el proceso en la industria azucarera.

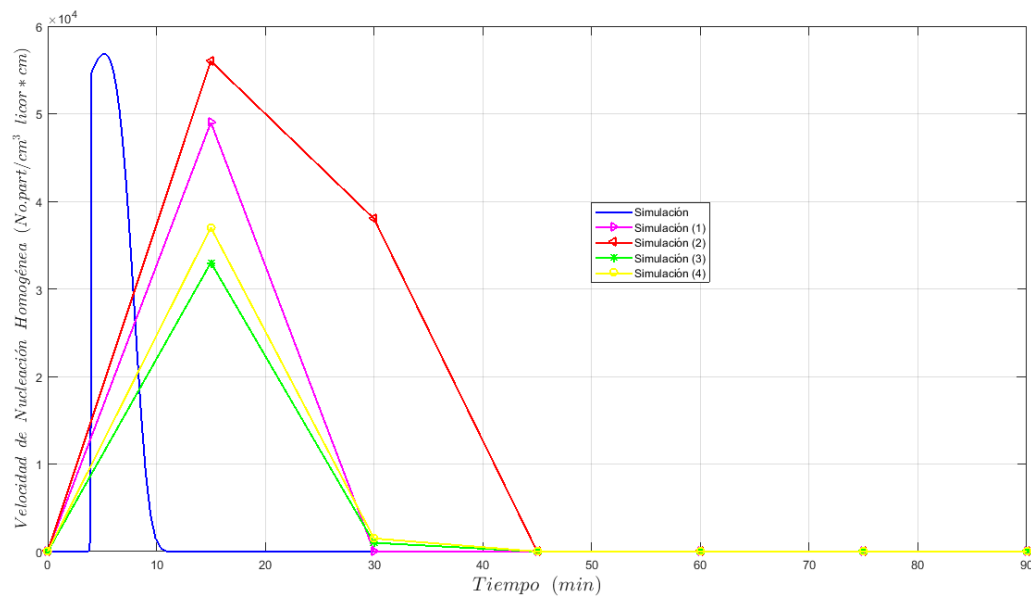


Figura 3.11 Velocidades de nucleación primaria homogénea

En cambio la velocidad de nucleación por tipo ley de potencias presentan una tendencia creciente a lo largo del tiempo del batch, por lo cual esto no es posible ya que estarían nucleando continuamente en vez de ir creciendo el cristal.

3.6.4 Velocidad de crecimiento

La velocidad de crecimiento es otra cinética que recibe gran importancia, ya que define la tasa de crecimiento de los cristales. Identificar que variables la afectan directamente permite realizar un control adecuado sobre a la velocidad en que crecen los cristales y de forma específica, controlar el tamaño de los cristales al final del batch.

De forma similar a la velocidad de nucleación, la determinación experimental esta variable es difícil por lo que no se cuenta con datos experimentales para realizar la comparación. La velocidad de crecimiento calculada por el simulador tiene un

máximo en 0.00027 cm/min para posteriormente decaer y aproximarse a 0 al min 40, posteriormente del min 40 por el cambio en forma escalón de la presión de vacío que es aumentada a 25 inHg, por lo que la temperatura interna sigue una trayectoria de enfriamiento natural lo que amplifica el crecimiento del cristal, esto se debe al agotamiento del azúcar disponible en la solución, debido a que tiene un comportamiento rígido por la sobresaturación relativa la cual tiende a tener un comportamiento similar a la velocidad de crecimiento del cristal.

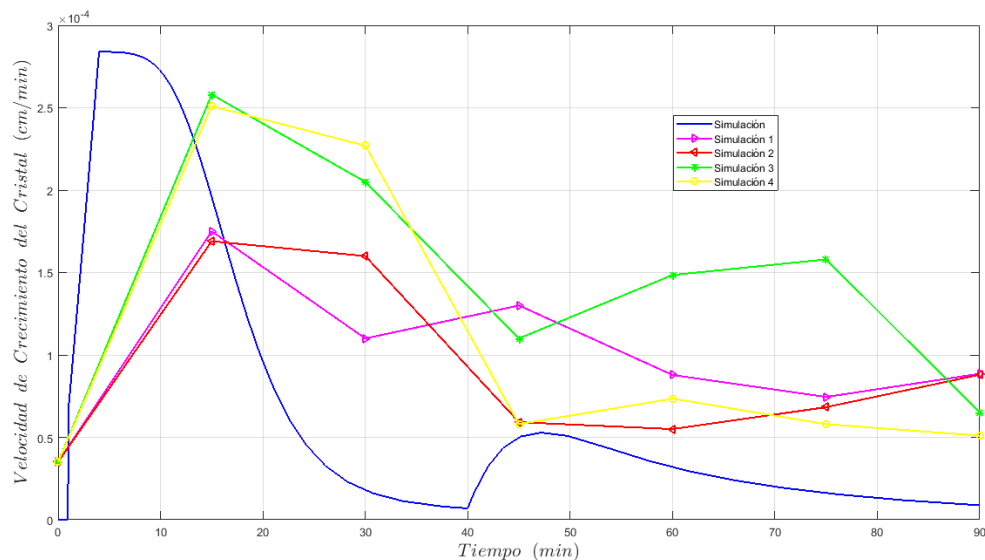


Figura 3.12 Velocidad de crecimiento del cristal

La velocidad de crecimiento indica la longitud que crece del cristal en cada instante del tiempo. La Figura 3.12 muestra el comportamiento simulado del crecimiento del cristal, en la cual se observa un mayor crecimiento en los simuladores 3 y 4 con un tiempo de 15 min y conforme aumenta el tiempo disminuye debido al decremento de soluto en la solución. La velocidad de crecimiento muestra que el modelo matemático tiene un comportamiento aceptable, ya que, al cambio de operación en presión de vacío de 22.5 inHg a 25 inHg, justo cuando se hace este al minuto 40, la dilución ocasionada por la sobresaturación hace que la velocidad de crecimiento aumente nuevamente en los simuladores 3 y 4, lo que enriquece el crecimiento de los cristales

originando rendimientos elevados, generando 5226.89 g y 5111.60 g de masa de cristal formada respectivamente.

3.6.5 Masa de cristal formado (MCF)

La masa de cristal formado (MCF) es uno de los parámetros de rendimiento de la cristalización batch de azúcar de caña y siempre se desea obtener la mayor cantidad de masa posible por motivos económicos. En Bolaños *et al.*, (2008) se reporta un estudio del efecto de la presión de vacío sobre la DTC y la MCF empleando diferentes perfiles de enfriamiento adiabático. Obtuvieron que para el perfil de enfriamiento natural la MCF tiene su máximo de producción en comparación con los demás perfiles propuestos. Por tal motivo, el perfil de enfriamiento natural fue seleccionado para esta investigación, en donde se reporta una MCF de 5,162.3126 g. mientras que el simulador calcula una MCF de 5,034.2749 g.

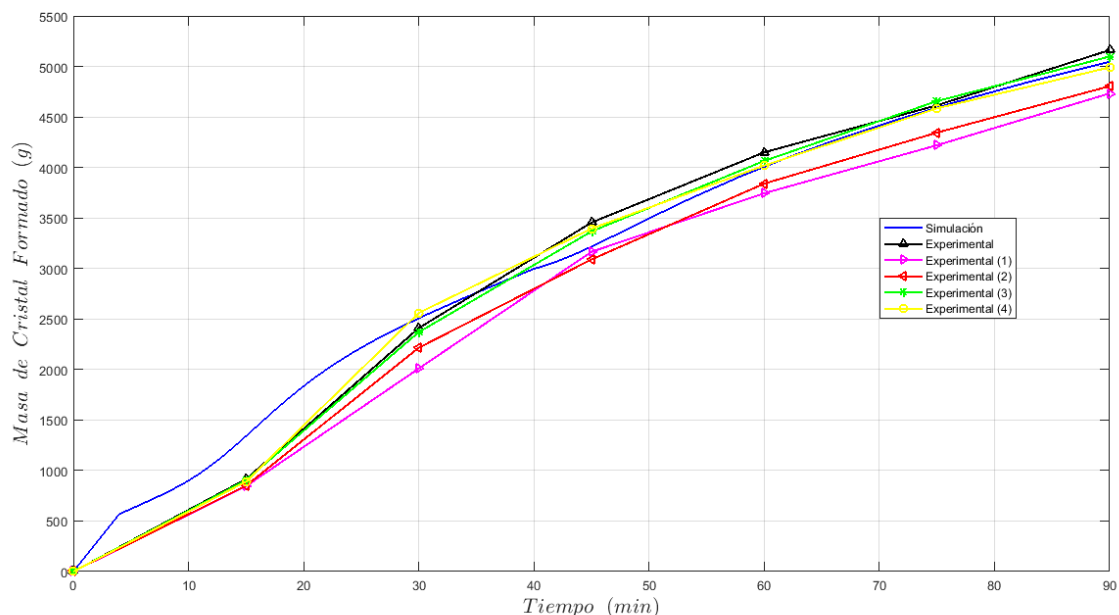


Figura 3.13 Masa de cristal formado (MFC) experimental vs simulación

La comparación entre datos experimentales y simulados se presenta en la Figura 3.13 en donde se observa la correspondencia entre datos experimentales de esta investigación y el simulador.

3.6.6 Distribución del tamaño de cristal promedio en volumen D(4,3)

La D(4,3) experimental y la simulada referente a este investigación se presentan en la Figura 3.14, se puede apreciar que la simulación en los primeros 10 min de operación tiene un crecimiento elevado esto indica el momento de siembra de la semilla en el batch, pero posteriormente pasando de este tiempo tiene una tendencia creciente a lo largo del batch.

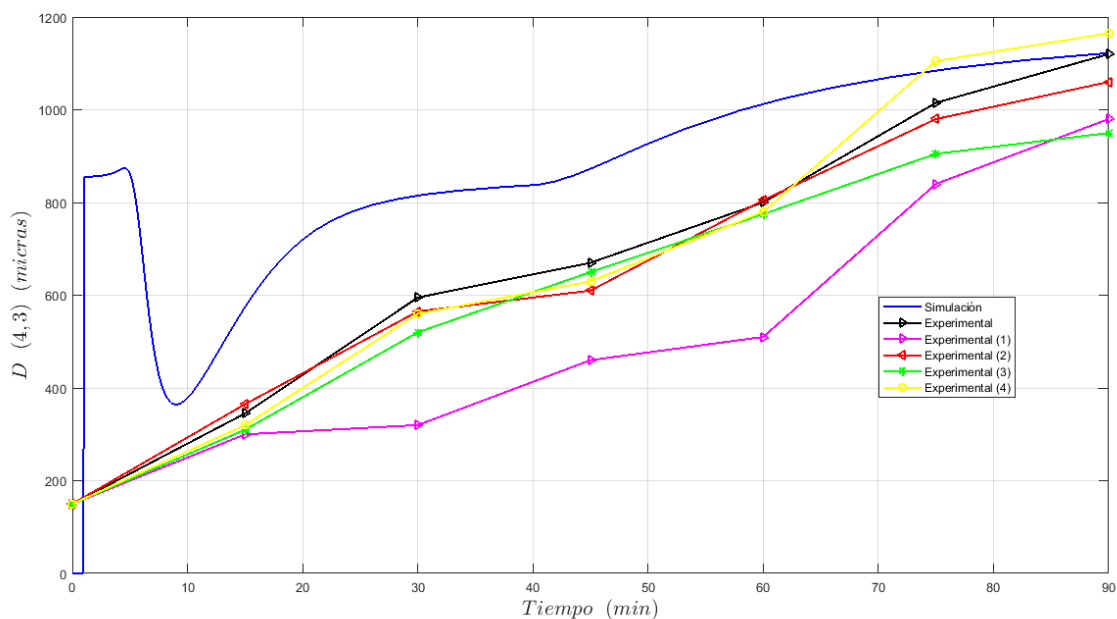


Figura 3.14 D(4,3) experimental vs simulación

Como se puede apreciar en la Figura 3.14 se presenta la comparación de los datos experimentales de la Figura 3.3 y la Figura 3.14 en donde se puede observar que presentan un comportamiento semejante, también, se observa que a partir del minuto

60 los datos experimentales manifiestan un incremento lo que presenta un agotamiento de la solución y un mayor crecimiento de cristal.

Por último, se decidió tomar como valores óptimos de sembrado la ruta marcada por la maximización de la MCF con valores de 1 min para el tiempo de siembra, 6 g de masa de semilla de cristal con un tamaño de 150 μm , debido a que con estos valores se obtiene la mayor cantidad de masa de cristales y el tamaño promedio de cristal es adecuado, Elizondo (2016), del cual se realizaron muestras micrográficas para la cuantificación de la evolución de la DTC.

En la Figura 3.16, se presentan los tiempos de muestreo de 30, 60 y 90 min. El valor elevado de la dispersión es esperado debido a la formación de núcleos en las primeras etapas del perfil.

La corrida se realizó con una sola alimentación (carga) al cristalizador dando una MCF final de 5162.3126 g y una DTC final de 357.7753 μm .

Es importante hacer hincapié que la industria azucarera mexicana, tiene como objetivo principal obtener la mayor cantidad de masa de cristal posible con una adecuada distribución del tamaño de cristal.

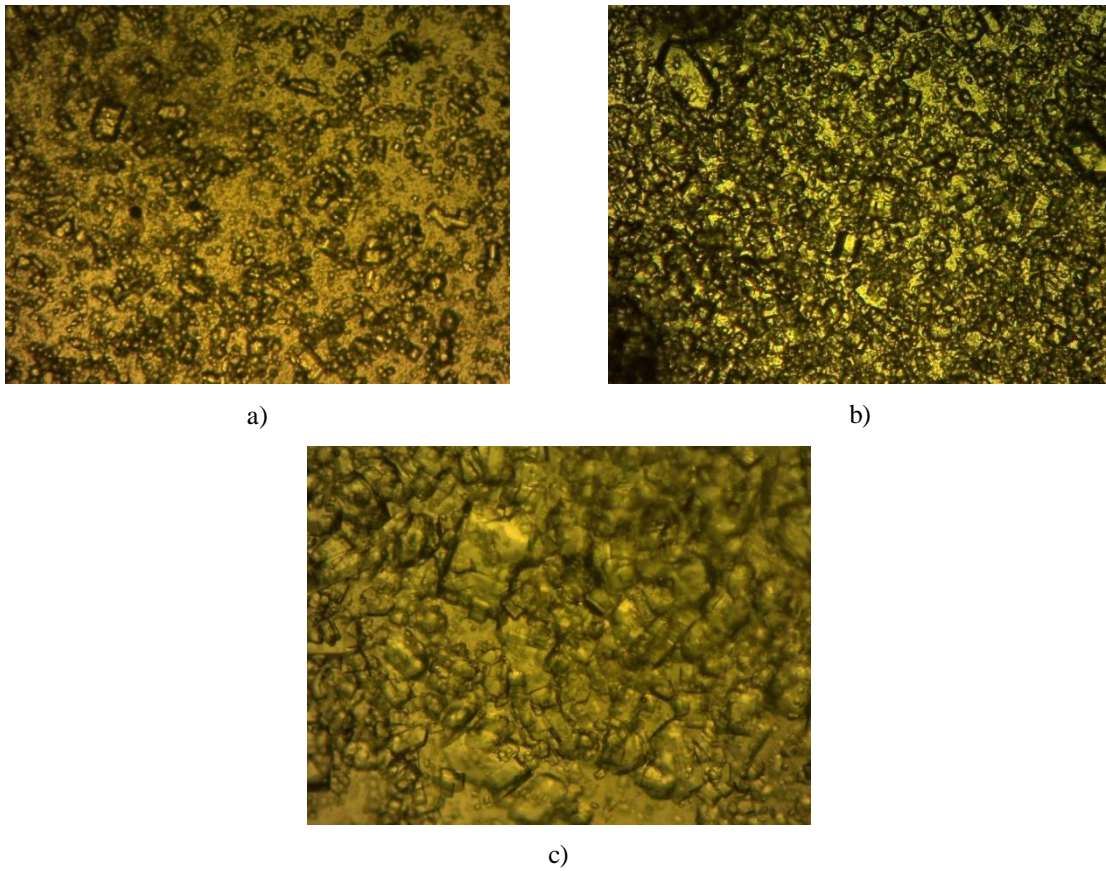


Figura 3.16 Secuencia de imágenes de cristales empleando perfil óptimo de temperatura, a) 30 min. $D(4,3) = 127.8491$, $S(4,3) = 83.3725$, b) 60 min. $D(4,3) = 206.6533$, $S(4,3) = 57.0247$, c) 90 min. $D(4,3) = 357.7753$, $S(4,3) = 234.7293$.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- El simulador desarrollado permite configurar diferentes variables, como es la cantidad de semilla sembrada, presión de vacío, así como diferentes constantes que permiten simular cristalizaciones bajo diferentes condiciones de operación. Su operación es flexible al permitir la configuración de distintas propiedades de la miel y el cristal (densidad, factor de forma, etc.). También su funcionalidad es mayor al tener la opción de emplear diferentes parámetros cinéticos y diferentes perfiles de enfriamiento.
- La metodología desarrollada para la optimización del perfil óptimo de temperatura fue adecuada debido a que MATLAB regresa valores de finalización satisfactorios, acorde a lo esperado en tiempos de simulación muy cortos (10 min), Esto contribuye al desarrollo de trayectorias o perfiles robustos de operación para las variables más importantes y ayudan a minimizar la variabilidad en la calidad del producto de una carga batch a otra.
- La aplicación de modelos rigurosos a partir de propiedades fisicoquímicas y parámetros mecanísticos permitieron predecir el comportamiento fenomenológico de las cinéticas de velocidad de nucleación y crecimiento ante distintas condiciones de operación, además de predecir la zona metaestable, lo que establece un rango de cristalización viable para la cristalización de azúcar de caña, favoreciendo la masa de cristal formada de 5162.3126 g y distribución de tamaño de cristal de 357.7753 μm , teniendo un efecto significativo en el tamaño de cristal durante la cristalización.
- Se validaron experimentalmente los resultados obtenidos en la optimización, se observó que los modelos matemáticos son adecuados para predecir el comportamiento dinámico del proceso de cristalización, concluyéndose que las

condiciones de operación y los datos encontrados pueden ser usados a escala semi – industrial para mejorar la industria azucarera en México.

Recomendaciones

- Modificar la posición del muestreador del cristalizador para tener una muestra de manera más rápida y sencilla ya que al cristalizar la miel es difícil desplazar el muestreador de su estado original.
- Evitar fugas de presión de vacío en el muestreador, implementando un aditamento que aislé este instrumento y que sea de forma ergonómica para evitar pérdidas de muestra al momento de las corridas experimentales.
- Efectuar un mantenimiento preventivo de las líneas de cableado del cristalizador, para evitar cortos circuitos en este mismo, y así evitar daños en el sistema de cómputo.
- Hermetizar la línea de generación de vacío del cristalizador para evitar pérdidas de vacío debido a fugas y así poder ejecutar de forma correcta las corridas experimentales sin ningún inconveniente de fugas de vacío que afecten al sistema.
- Instalar un densímetro digital en el interior del cristalizador batch para tener la capacidad de realizar mediciones en línea y así poder desarrollar estrategias de control de sobresaturación adecuadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abbas. A., Romagnoli J. A., 2007. Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization. *Chemical Engineering Science*. **53**: 153-163.
2. Alvarado, S. J. 2009. Optimización de la operación del sistema presión de vapor del proceso de cristalización batch, empleando el método de superficie de respuesta. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química I.T. Orizaba. México.
3. Antonio, A. A. (2011). Determinación experimental de las zonas de concentración de mieles de azúcar de caña para su implementación a través de instrumentos virtuales en un cristalizador batch a vacío. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química I.T. Orizaba. México.
4. Basenhard M. O., Chaudhury A., Vetter T., Ramachandran R., Khinast J. G. (2015). Evaluation of Parameter Estimation Methods for Crystallization Processes Modeled via Population Balance Equations. *Chemical Engineering Research and Design.*, **94**: 275-289.
5. Bolaños, E. y Salcedo, L., Determinación de propiedades para soluciones saturadas de azúcar de caña. *Avances en Ingeniería Química. AMIDIQ.*1999
6. Bolaños, R. E. (2000). Control y optimización de las condiciones de operación de cristalizadores batch por enfriamiento. PhD thesis, Instituto Tecnológico de Celaya. México.
7. Bolaños R. E., Sánchez S. K. B., Urrea G. G. R., and Ricardez S. L. (2014). Dynamic Modeling and Optimization of Batch Crystallization of Sugar Cane under Uncertainty. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 13180–13194.
8. Bolaños, R. E., Xaca, X. O., Álvarez, R. J., López, Z. L. 2008. Effect analysis from dynamic regulation of vacuum pressure in an adiabatic batch crystallizer using data and image acquisition. *Ind. Eng. Chem. Res.* **47**(23):9426-9436.
9. Botsaris, G.D. (1976). Industrial Crystallization. Edited by Mullin J. W. Plenum Press. New York and London.

10. Chen, J. C. P. (2000). Manual del azúcar de caña. Editorial Limusa, S. A. de C. V. México, D.F.
11. Choong, K. L., Smith, R. 2004. Optimization of batch cooling crystallization. *Chem. Eng. Sci.*, **59**:313-327.
12. CNIAA. 2019. Ingenios azucareros en México. www.cniaa.mx.
13. Córdova, P. N. 2004. Determinación de las condiciones de siembra para maximizar el crecimiento de partículas obtenidas mediante cristalización batch por enfriamiento. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. I. T. de Orizaba, México.
14. Damour C., Benne M.I, Boillereaux L, Grondi P. B., Chabriat J. P. (2010). NMPC of an industrial crystallization process using model-based observers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **16**(5): 708-716.
15. Damour C., Benne M.I, Boillereaux L, Grondi P. B., Chabriat J. P. (2011). Multivariable linearizing control of an industrial sugar crystallization process. *Journal of Process Control*. **21**(1): 46-54.
16. Elizondo, S. M. 2016. Estudio de las condiciones de ensemillamiento de cristales en un cristizador batch a vacío para maximizar la MCF y la DTC de azúcar de caña. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. I. T. de Orizaba. México.
17. Estrin, J. (1979). Preparation and properties of solid state materials. Edited by Wilcox W.R. Marcel Dekker. New York.
18. Fernández, J. y Ballester, L., The heat of crystallization and activity coefficients of sucrose in saturated water solutions. *The International Sugar Journal*. 1974.
19. Fogler E. T., Himmelblau D. M, Leon S. L. (2001). Optimization of chemical processes.
20. Frawley, J. P., Mitchell, A. N., Ó'Ciardhá, T. C., Hutton, W. K. (2012). The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions. *Chem. Eng. Sci.* **75**:183-197.

21. Galicia, C. L. S. (2015). Determinación de zonas de concentración multivariables para la cristalización de azúcar de caña. Informe de Residencia Profesional I.T. Orizaba. México.
22. Gámez, G. V., Bolaños R. E., Velázquez C. O., Puebla H. (2012). Controlling Nonlinear Dynamics in Continuous Crystallizers. *Journal of Mathematics and System Science*. **2**: 45-52.
23. Garside, J. y Davey, R. (2000). From Molecules to Crystallizers. Oxford University Press. New York.
24. Garside, J. y Shah M.B. (1980). Crystallization Kinetics from MSMR Crystallizers. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **19**(4): 509-514.
25. Giulietti M, Bernardo A. (2012). Crystallization by Antisolvent Addition and Cooling. *Science and Technology*, **6**:379-396.
26. Hulburt, H. M. y Katz S. 1964. Some problems in particle technology: A statical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*. **19**(8): 555-574.
27. Kalbasenka, A. 2009. Model-Based Control of Industrial Batch Crystallizers: Experiments on Enhanced Controllability by Seeding Actuation. GVO drukkers & vormgevers B.V. / Ponsen & Looijen. ISBN 978-90-6464-361-3.
28. Kalbasenka, A., Huesman A., Kramer H. (2011). Modeling batch crystallization processes: Assumption verification and improvement of the parameter estimation quality through empirical experiment design. *Chemical Engineering Science*. **66**(20): 4867-4877.
29. Kobari M., Kubota N., Hirasawa I. (2011). Computer simulation of metastable zone width for unseeded potassium sulfate aqueous solution. *Journal of Crystal Growth*. **317**(1): 64–69.
30. Lakerveld R., van Krochten J. J. H., and Kramer H. J. M. (2014). An Air-Lift Crystallizer Can Suppress Secondary Nucleation at a Higher Supersaturation Compared to a Stirred Crystallizer. *Cryst. Growth Des.* **14**(7): 3264-3275.
31. Laloue N., Couenne F., Le Gorrec Y., Kohl M., Tanguy D., Tayakout F. M. (2007). Dynamic modeling of a batch crystallization process: A stochastic

- approach for agglomeration and attrition process. *Chemical Engineering Science* **62**(23): 6604 – 6614.
32. Lang, Yi-dong, Arturo, M. C., Lorenz, T. B. (1999). Dynamic optimization of a batch cooling crystallization processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **38**(4):1469-1477.
33. Majumder A., Nagy Z. K. (2013). Prediction and control of crystal shape distribution in the presence of crystal growth modifiers. *Chemical Engineering Science* **101**: 593–602.
34. Mersmann, A. (2001). Crystallization Technology Handbook; Marcel Dekker: New York.
35. Mesbah A., Nagy Z. K., Huesman A. E. M., Kramer H. J. M, Van den Hof P. M. J. (2012). Nonlinear Model-Based Control of a Semi-Industrial Batch Crystallizer Using a Population Balance Modeling Framework. *IEEE Transactions on control systems technology.* **20**(5): 1188-1201.
36. Mingard, K., Morrel R., Jackson, P., Lawson S., Petel S., Buxton R. 2009. Good practice guide for improving the consistency of particle size measurement. National Physical Laboratory. United Kingdom.
37. Nagy Z. K., and Bratz R. D. (2012). Advances and new directions in crystallization control. *Annual Review Chem. Biomol. Eng.* 3, 55-75
38. Nagy Z. K., Fevotte G., Kramer H., Simon L. L. (2013). Recent advances in the monitoring, modelling and control of crystallization systems, *Chemical engineering research and desing*, **91**(10): 1903-1922.
39. Parimaladevi P., Srinivasan K. (2014). Studies on the effect of different operational parameters on the crystallization kinetics of α -lactose monohydrate single crystals in aqueous solution. *Journal of Crystal Growth.* **401**: 252-259.
40. Pohar A., Likozar B. (2014). Dissolution, Nucleation, Crystal Growth, Crystal Aggregation, and Particle Breakage of Amlodipine Salts: Modeling Crystallization Kinetics and Thermodynamic Equilibrium, Scale-up, and Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**(26):10762-10774.

41. Quintana H. P., Bolanos R. E., Miranda C. B., Salcedo E. L. (2004). Mathematical modeling and kinetic parameter estimation in batch crystallization. *AIChE journal*, 50(7): 1407-1417.
42. Quintana H. P., Uribe M. B., Rico R. V., Bolaños R. E. (2008). Análisis comparativo de ecuaciones cinéticas tipo ley de potencia y difusión-integración en la cristalización por enfriamiento de azúcar de caña. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 7(2): 171- 182.
43. Randolph, A. D., Larson, M. A. 1988. Theory of particulate processes. Editorial Academic Press, New York. USA.
44. SAGARPA. 2018. Planeación agrícola nacional: Caña de azúcar en México. www.gob.mx/sagarpa
45. Samad, A., Singh, R., Sin, G., Gernaey, K. V., Gani, R. (2011). A generic multidimensional model-based system for batch cooling crystallization process. *Comp. & Chem. Eng.* 35(5):828-843.
46. Sánchez, S. K. B. (2013). Desarrollo de estrategias de control lógico difuso acopladas a modelos de predicción estocástica en un cristizador batch a vacío. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. I. T. de Orizaba. México.
47. Stabinger, H., Leopold, H. y Kratky, O. 1967. A new precision method for determination of density of liquids (Short Communication). *Monatshefte Fur Chemie/Chemical Monthly*. 98(2):436-438.
48. Takiyama H. (2012). Supersaturation operation for quality control of crystalline particles in solution crystallization. *Advanced Powder Technology*. 23(3): 273–278.
49. Ulrich, J. y Strege, (2002). Some aspects of the importance of metastable zone width and nucleation in industrial crystallizers. *Journal of crystal Growth*, 237-239(1):2130–2135.
50. Velázquez, C. O. (2010). Simulación y control del proceso de cristalización de azúcar de caña por lotes a vacío con un enfoque de diseño directo. Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa. México.

51. Wang L., Zhu L., Yang L., Wang Y., Sha Z., Zhao X. (2016). Thermodynamic equilibrium, metastable zone widths, and nucleation behavior in the cooling crystallization of gestodene–ethanol systems. *Journal of Crystal Growth* **437**:32–41.
52. Westhoff G.M., Kramer H. J. M. (2012). Scale-up of suspension crystallisers using a predictive model framework. *Chemical Engineering Science* **77**: 26–34.
53. Yakimenko, A. O. (2011). Engineering computations and modeling in MATLAB/Simulink. AIAA Education Series.
54. Zhang R., Cai Y. M., Jing J. L., Xue Z. Wang. 2016. On-line measurement of the real size and shape of crystals in stirred tank crystalliser using non-invasive stereo vision imaging. *Chem. Eng. Sci.* **137**(15): 9-21.

APÉNDICES

APÉNDICE A

ANÁLISIS DIMENSIONAL DEL MODELO MATEMÁTICO

A.1. BALANCE DE POBLACIÓN

Para el balance de población, Ecuación A.1; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones (Tabla A.1) y su análisis dimensional (Ecuaciones A.2, A.3, A.4):

$$\frac{\partial(nV)}{\partial t} + V \frac{\partial(Gn)}{\partial L} = V(\alpha(L)) \quad (A.1)$$

Tabla A.1 Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de población

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
t	Tiempo	min	θ
n	Densidad de población (numero)	No. part/(cm ³ licor)(cm)	$L^{-3} \cdot L^{-1}$
V	Volumen	cm ³	L^3
G	Velocidad de crecimiento	cm/min	$L \cdot \theta^{-1}$
L	Longitud del cristal	cm	L
$\alpha(L)$	Velocidad de producción – reducción	No. part/(cm ³ licor)(cm)(min)	$L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1}$

$$\frac{L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^3}{\theta} + \frac{L^3 \cdot L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1}}{L} = L^3 \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot \theta^{-1} \quad (A.2)$$

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

$$L^{-1} \cdot \theta^{-1} = L^{-1} \cdot \theta^{-1} \quad (\text{A.4})$$

Para la condición frontera, Ecuación A.5; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones (Tabla A.2) y su análisis dimensional (Ecuación A.6, A.7):

$$n(L_0, t) = \frac{B^0}{G_{L=L_0}} \quad (\text{A.5})$$

Tabla A.2 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)(min)	$L^{-3} \cdot \theta^{-1}$
G	Velocidad de crecimiento	cm/min	$L \cdot \theta^{-1}$

$$L^{-3} \cdot L^{-1} = \frac{L^{-3} \cdot \theta^{-1}}{L \cdot \theta^{-1}} \quad (\text{A.6})$$

$$L^{-4} = L^{-4} \quad (\text{A.7})$$

A.2. BALANCE DE MASA

Para el balance de masa, Ecuación A.8; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones (Tabla A.3) y su análisis dimensional (Ecuación A.9 y A.10):

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{C}{V} \frac{dV}{dt} - \rho_c k_v h \left(L^3 B^0 + 3 G \int_0^\infty n L^2 dL \right) \quad (\text{A.8})$$

Tabla A.3 Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de masa

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
C	<i>g de azúcar/g de agua</i>	No. part/(cm ³ licor)(cm)	$L^{-3} \cdot L^{-1}$
t	Tiempo	No. part/(cm ³)(min)	$L^{-3} \cdot \theta^{-1}$
V	Volumen	cm ³	L^3
ρ_c	Densidad del cristal	<i>cm/min</i>	$L \cdot \theta^{-1}$
k_v	Factor de forma del cristal	<i>adim</i>	-----
h	Factor de conversión	<i>cm³/g de agua</i>	$L^3 \cdot M^{-1}$
L	Longitud del cristal	<i>cm</i>	L
B^0	Velocidad de nucleación	No. part/(cm ³)(min)	$L^{-3} \cdot \theta^{-1}$
G	Velocidad de crecimiento	<i>cm/min</i>	$L \cdot \theta^{-1}$
n	Densidad de población (número)	No. part/(cm ³ licor)(cm)	$L^{-3} \cdot L^{-1}$

$$\frac{M \cdot M^{-1}}{\theta} = - \frac{M \cdot M^{-1} \cdot L^3}{L^3 \cdot \theta - M \cdot L^{-3} \cdot L^3 \cdot M^{-1} (L^3 \cdot L^{-3} \cdot \theta^{-1} + L \cdot \theta^{-1} \cdot L^{-3} \cdot L^{-1} \cdot L^2 \cdot L)} \quad (\text{A.9})$$

$$\theta^{-1} = \theta^{-1} \quad (\text{A.10})$$

A.3. BALANCE DE ENERGÍA PARA EL INTERIOR DEL CRISTALIZADOR

Para el balance de energía en el interior del cristalizador, Ecuación A.11; se presenta la descripción de variables, unidades, dimensiones (Tabla A.7) y su análisis dimensional (Ecuación A.12 y A.13):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P dV}{\rho VC_p dt} + \frac{dP}{\rho C_p dt} - \frac{\Delta H_c K_v (L^3 B^0 + 3 G \int_0^\infty n L^2 dL)}{VC_p} + \frac{1}{\rho VC_p} (U_1 A_1 (T_j - T_l) - H_{ev} F_{ev}) \quad (A.11)$$

Tabla A.4 Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en el interior del cristalizador.

Variable	Nombre	Unidades	Dimensiones
T	Temperatura	°C	T
t	Tiempo	Min	θ
C_p	Capacidad calorífica del licor	cal/(g)(°C)	$F.L.M^{-1}.T^{-1}$
V	Volumen del licor	cm^3	L^3
ρ_{licor}	Densidad del licor	g/cm^3	$M.L^{-3}$
P	Presión	atm	$M.L^{-1}$
H_{ev}	Entalpia del agua evaporada	cal/g	$F.L.M^{-1}$
F_{ev}	Flujo de agua evaporada	g/min	$M.\theta^{-1}$
ΔH_c	Entalpia de cristalización del licor	cal/g	$F.L.M^{-1}$
ρ_c	Densidad del cristal	g/cm^3	$M.L^{-3}$
K_v	Factor de forma del cristal	adim	
L	Longitud del cristal	cm	L
G	Velocidad de crecimiento	cm/min	$L.\theta^{-1}$
N	Densidad de población (numero)	Num. part/(cm^3 licor)(cm)	$L^{-3}.L^{-1}$
B^0	Velocidad de nucleación	Num. part/(cm^3 licor)(min)	$L^{-3}.\theta^{-1}$
L_0	Tamaño característico del núcleo	cm	L

Tabla A.4 Descripción de variables, unidades y dimensiones para el balance de energía en el interior del cristizador. (Continuación)

U_1	Coefficiente de transferencia de calor Etapa 1 (vapor-acero-licor)	$cal/(^{\circ}C)(min)(cm^2)$	$F.L.T^{-1}.\theta.L^{-2}$
A_1	Área total de transferencia para el interior del cristizador	cm^2	L^2
T_j	Temperatura de la chaqueta de calentamiento	$^{\circ}C$	T

$$\frac{T}{\theta} = \frac{M.L^{-1}.L^3}{M.L^{-3}.L^3.F.L.M^{-1}.T^{-1}.\theta} + \frac{M.L^{-1}}{M.L^{-3}.F.L.M^{-1}.T^{-1}.\theta} - \frac{F.L.M^{-1}.L^3.M^{-1} \cdot (L^3.L^{-3}.\theta^{-1} + L.\theta^{-1}.L^{-3}.L^{-1}.L^2.L)}{L^3.F.L.M^{-1}.T^{-1}} + M^{-1}.L^3.L^{-3}.F^{-1}.L^{-1}.M^1.T^1(F.L.T^{-1}.\theta.L^{-2}.L^2.T - F.L.M^{-1}). \quad (A.12)$$

$$T \cdot \theta^{-1} = T \cdot \theta^{-1} \quad (A.13)$$

APÉNDICE B

TÉCNICA DE MOMENTOS DE DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTAL

B.1. BALANCE DE POBLACIÓN

Se modifica la Ecuación 1.14, considerando que el proceso es de tipo batch, bajo condiciones de operación entre 70 °C y 40 °C, la aportación de $D(L)$ no es significativa por lo que se tiene el siguiente arreglo de la ecuación de balance de población:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Aplicando la técnica de momentos en el balance de población, donde se considera el término de variación de volumen del licor se tiene lo siguiente

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{\partial(Gn)}{\partial L} - n \frac{\partial V}{V \partial t} + B(L) \quad (\text{B.2})$$

La ecuación de velocidad que se obtiene de la multiplicación de la Ecuación B.2 por L^j

$$\frac{\partial n}{\partial t} L^j = - \frac{\partial(Gn)}{\partial L} L^j - n \frac{\partial V}{V \partial t} L^j + B(L) L^j \quad (\text{B.3})$$

Integrando sobre el tamaño de cristal

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} n L^j dL = -G \int_0^{\infty} \frac{\partial n}{\partial L} L^j dL - \int_0^{\infty} n \frac{\partial V}{V \partial t} L^j dL + \int_0^{\infty} B^0 \delta(L - L_0) L^j dL \quad (\text{B.4})$$

Realizando la integración por partes para el primer término del lado derecho de la Ecuación B.4 se obtiene:

$$-G \int_0^{\infty} \frac{\partial n}{\partial L} L^j dL = GL^j n|_0^{\infty} - jG \int_0^{\infty} n L^{j-1} dL \quad (\text{B.5})$$

Para resolver el segundo término del lado derecho de la Ecuación B.3, se realiza la integración por partes cuyo procedimiento es el siguiente:

$$-\int_0^{\infty} n \frac{\partial V}{V \partial t} L^j dL = -n \frac{1}{V} \frac{d \ln V}{dt} L^j dL = -n \frac{d}{dt} (\ln V) L^j dL \quad (\text{B.6})$$

La velocidad de crecimiento es $G = dL/dt$ y sustituyendo ésta en la Ecuación B.6 se tiene:

$$-\int_0^{\infty} n \frac{\partial V}{V \partial t} L^j dL = -\int_0^{\infty} n \frac{1}{V} d \ln V L^j G = -\int_0^{\infty} n d (\ln V) L^j G \quad (\text{B.7})$$

Con la suposición que n y G son constantes para la variación de V y se considera también que G es independiente del tamaño de cristal L y realizando la integración por partes de la Ecuación B.7.

$$-n G \int_0^{\infty} d (\ln V) L^j G = GL^j \ln V n|_0^{\infty} - jG \ln V \int_0^{\infty} n L^{j-1} dL \quad (\text{B.8})$$

Sí la distribución no contiene cristales de tamaño infinito, el primer término que se encuentra en la parte izquierda de las Ecuaciones B.5 y B.8, se anulan.

Sustituyendo las Ecuaciones B.5 y B.8 en la Ecuación B.4 y considerando que $L_0 = 0$, si n es infinito en $L = 0$, entonces $\delta = 1$, por lo tanto, para el termino $\delta(L - L_0) = 0$, por lo cual se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} n L^j dL = jG \int_0^{\infty} n L^{j-1} dL + jG \ln V \int_0^{\infty} n L^{j-1} dL + B^0 L^j \quad (\text{B.9})$$

El momento de distribución de tamaño de cristal se define como:

$$\frac{d\mu_j}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{\infty} n L^j dL \quad (\text{B.10})$$

Sustituyendo la Ecuación B.10 en la Ecuación B.9, la expresión es la siguiente:

$$\frac{d\mu_j}{dt} = j G \mu_{j-1} + + jG \ln V \mu_{j-1} + L^j B^0 \quad (\text{B.11})$$

Para los núcleos formados:

$$\frac{d\mu_{n,j}}{dt} = j G \mu_{n,j-1} + + jG \ln V \mu_{n,j-1} + L^j B^0 \quad (\text{B.12})$$

Para las semillas:

$$\frac{d\mu_{s,j}}{dt} = j G \mu_{s,j-1} + + jG \ln V \mu_{s,j-1} + L^j B^0 \quad (\text{B.13})$$

Estas expresiones (Ecuaciones B.12 y B.13), se pueden agrupar de la siguiente forma:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \mu_{s,1} + \mu_{n,1} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \mu_{s,2} + \mu_{n,2} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = \mu_{s,3} + \mu_{n,3} \quad (\text{B.17})$$

donde los subíndices s y n representan las semillas y núcleos formados, respectivamente. Finalmente, para resolver la ecuación de balance de población para un cristizador batch a vacío se tiene:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = G\mu_0 (1 + \ln(V)) \quad (\text{B.19})$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2G\mu_1 (1 + \ln(V)) \quad (\text{B.20})$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3G\mu_2 (1 + \ln(V)) \quad (\text{B.21})$$

$$\frac{d\mu_4}{dt} = 4G\mu_3 (1 + \ln(V)) \quad (\text{B.22})$$

$$\frac{d\mu_5}{dt} = 5G\mu_4 (1 + \ln(V)) \quad (\text{B.23})$$

De esta forma, la ecuación de balance de población se reduce a un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias acopladas (EDOs) por medio del método de momentos.


```

F(a,4) = B(y(a,4),y(a,7),y(a,8),t(a));% 04 Velocidad de nucleacion(No.
part./cm3 licor.cm)
F(a,5) = Sr(y(a,7),y(a,8));% 05 Sobresaturación relativa (dimensionless)
F(a,6) = csat(y(a,8)); % 06 Concentración de saturación (dimensionless)
F(a,7) = Mt(y(a,4)); % 07 Masa total (g/cm3)
F(a,8) = G(y(a,7),y(a,8),t(a)); % 08 Velocidad de crecimiento (cm/min)
F(a,9) = Vlicor(y(a,7),y(a,10)); % 09 Volumen de la solución (cm3)
F(a,10) = rholicor(y(a,7),y(a,10)); % 10 Densidad del licor (g/cm3)
F(a,11) = mS(y(a,7),y(a,10)); % 11 Masa de sacarosa (g)
F(a,12) = hc(y(a,9),t(a)); % 12 Entalpía del líquido condensado (cal/g)
F(a,13) = Bx(y(a,8)); % 13 Solucion de brix (Brix)
F(a,14) = Hex(y(a,8),y(9),t(a)); % 14 Entalpía suministrada al sistema
(cal/g)
F(a,15) = fch(y(a,7),y(a,10)); % 15 Factor de conversión (cm3/g agua)
F(a,16) = deltac(y(a,8)); % 16 Entalpía del licor en la cristalización
(cal/g)
F(a,17) = Pcamperfilc(t(a)); % 17 Presión perfil cúbico
F(a,18) = Hs(y(a,9),t(a)); % 18 Entalpía de la corriente de vapor (20 °C)
F(a,19) = Wc(y(a,9),y(a,11),t(a)); % 29 Velocidad de condensación
F(a,20) = dPcamperfilc(t(a)); % 20 Derivado del perfil de presión cúbico
F(a,21) = VA(y(a,10)); % 21 Volumen de agua (cm^3)
F(a,22) = VS(y(a,7),y(a,10)); % 22 Volumen de sacarosa (cm^3)
F(a,23) = HevFev(y(a,8),t(a)); % 23 Energía evaporada (cal/min)
F(a,24) = Msolucion(y(a,7),y(a,10),t(a)); % 24 Masa de la solución (g)
F(a,25) = qeA(y(a,7),y(a,8),y(a,10),t(a)); % 25 Agua en el volumen de
licor
F(a,26) = MCF(F(1,11),F(a,11)); % 26 Masa de cristal formada
F(a,27) = D43(y(a,4),y(a,5),t(a)); % 27 Distribucion ( D(4,3) )
F(a,28) = S43(y(a,4),y(a,5),y(a,6),t(a)); % 28 Distribucion ( S(4,3) )
F(a,29) = D32(y(a,4),y(a,3),t(a)); % 29 Distribucion ( D(3,2) )
F(a,30) = S32(y(a,3),y(a,4),y(a,5),y(a,10),t(a));% 30 Distribucion (
S(3,2) )
F(a,31) = D21(y(a,2),y(a,3),t(a)); % 31 Distribucion ( D(2,1) )
F(a,32) = S21(y(a,2),y(a,3),y(a,4),t(a)); % 32 Distribucion ( S(2,1) )
F(a,33) = D10(y(a,1),y(a,2),t(a)); % 33 Distribucion ( D(1,0) )
F(a,34) = S10(y(a,1),y(a,2),y(a,3),t(a)); % 34 Distribucion ( S(1,0) )
F(a,35) = RPM(t(a)); % 35 Velocidad de agitación
F(a,36) = Cplicor(y(a,8)); % 36 Capacidad calorífica del licor
F(a,37) = Cv1(t); % 37 Coeficiente de la válvula
end

if ~isreal(y)
lolo
end

if isempty(y)
lololo
end

catch
Error = 10000000000000000;
F = ones(91,36);
t = 0:1:90;
y = ones(91,11);

```



```

end

%:.....:
%:.....: SECCION DE GRAFICAS :.....:
%:.....:
if flag1==1
hFig = figure('Name','Simulacion del cristalizador por lotes a
vacio','NumberTitle','off');
sz=get(0,'ScreenSize');
set(hFig, 'Position', [0 0 sz(3) sz(4)])

subplot(3,3,1)
plot(t,y(:,8),'b','LineWidth',1);
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('Temperatura Internal (°C)')
axis([0 90 20 80])
grid

subplot(3,3,2)
plot(t,F(:,26),'b','LineWidth',1);
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('MCF (g)')
axis([0 90 0 6000])
grid

subplot(3,3,3)
plot(t,F(:,27),'b','LineWidth',1);
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('D(4,3)')
axis([0 90 0 1200])
grid

subplot(3,3,4)
plot(t,F(:,28),'b','LineWidth',1);
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('S(4,3)')
axis([0 90 0 300])
grid

subplot(3,3,5)
plot(t,F(:,8),'b','LineWidth',1);
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('Velocidad de crecimiento (cm/min)')
grid

subplot(3,3,6)
plot(t,F(:,11),'b','LineWidth',1);
xlabel('Tiempo (min)')
ylabel('Volumen del licor (cm^3)')
axis([0 90 0 10000])
grid

subplot(3,3,7)

```



```

%:..... ECUACIONES DIFERENCIALES .....
%:.....

function mom0 = mom0(mom3p,Clicorp,Tip,t)
%0 Momento cero de DTC (Num. de part/cm^3 licor)
Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
mom0 = Bp*D(t);

function mom1 = mom1(mom0p,Clicorp,Tip,mAp,t,mom3p)
%1 Momento uno de DTC (cm/cm^3 licor)
global Lo
Gp = G(BCF,BS,PN);
Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
Vlicorp = Vlicor(Clicorp,mAp);
%mom1 = Gp*mom0p + ((Bp*Lo^1)/Vlicorp)*D(t);
mom1 = (Gp*mom0p)*(1+log(Vlicorp))*D(t);

function mom2 = mom2(mom1p,Clicorp,Tip,mAp,t,mom3p)
global Lo
%2 Momento dos de DTC (cm^2/cm^3 licor)
Gp = G(BCF,BS,PN);
Vlicorp = Vlicor(Clicorp,mAp);
Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
%mom2 = 2*Gp*mom1p + ((Bp*Lo^2)/Vlicorp)*D(t);
mom2 = 2*(Gp*mom1p)*(1+log(Vlicorp))*D(t);

function mom3 = mom3(mom2p,Clicorp,Tip,mAp,t,mom3p)
global Lo
%3 Momento tres de DTC (cm^2/cm^3 licor)
Gp = GG(BCF,BS,PN);
Vlicorp = Vlicor(Clicorp,mAp);
Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
%mom3 = 3*Gp*mom2p + ((Bp*Lo^3)/Vlicorp)*D(t);
mom3 = 3*(Gp*mom2p)*(1+log(Vlicorp))*D(t);

function mom4 = mom4(mom3p,Clicorp,Tip,mAp,t)
global Lo
%4 Momento cuatro de DTC (Parti.mat.p/D(4,3))--->( cmom4/cm^3 licor)
Gp = G(BCF,BS,PN);
Vlicorp = Vlicor(Clicorp,mAp);
Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
%mom4 = 4*Gp*mom3p + ((Bp*Lo^4)/Vlicorp)*D(t);
mom4 = (4*(Gp*mom3p))*(1+log(Vlicorp))*D(t);

function mom5 =mom5(Clicorp,Tip,mom4p,mAp,t,mom3p)
global Lo
%5 Momento cinco de DTC (Parti.mat.p/S(4,3)) (cmom5/cm3 licor)
Gp = G(BCF,BS,PN);
Vlicorp = Vlicor(Clicorp,mAp);
Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
%mom5 = 5*Gp*mom4p + ((Bp*Lo^5)/Vlicorp)*D(t);
mom5 = 5*(Gp*mom4p)*(1+log(Vlicorp))*D(t);

```

```

function Clicor = Clicor(mom2p,mom3p,Clicorp,Tip,mAp,t)
    %Concentración ( g azúcar / g agua )
    global Rho_Cris Kv Lo
    fchp = fch(Clicorp,mAp);
    Gp = G(BCF,BS,PN);
    Bp = B(d_sol,PM_sol,NA,AYCL,k,Tip,pc,PM,d_sol_eq,Dab);
    Clicor = -(Rho_Cris*Kv*fchp)*(3*Gp*mom2p+Bp*(Lo^3));

function dRhoVapor = dRhoVapor(dRhoVaporp,TPMp,t)
    %Change in the density of the vapor stream from 20 °C to 50 °C (g/cm^3)
    global Fs rhos Vj
    dRhoVapor = ((Fs*rhos)-Wc(dRhoVaporp,TPMp,t))/Vj);

function mA = mA(t)
    %Masa de agua (g)
    mA = -Fev(t);

function Ti = Ti(mom2p,mom3p,Clicorp,Tip,dRhoVaporp,mAp,t)
    %Temperatura del interior (°C)
    global Rho_Cris Kv Lo
    Vlicorp = Vlicor(Clicorp,mAp);
    Hevp = Hev(Tip);
    Ti = (((Pcamperfilc(t)*dVlicor(t)+Vlicorp*dPcamperfilc(t))*c())-
    Hevp*Fev(t)-
    (deltac(Tip)*Rho_Cris*Kv*Vlicor(Clicorp,mAp))*(3*G(Clicorp,Tip,t)*mom2p+B
    om3p,Clicorp,Tip,t)*(Lo^3))+Hex(Tip,dRhoVaporp,t))/(rholicor(Clicorp,mAp)*V
    licor(Clicorp,mAp)*Cplicor(Tip));

function TPM = TPM(Tip,dRhoVaporp,TPMp,t)
    %Temperatura de la pared metálica (°C)
    global At1 Ug1 rhoM CpM
    TPM = (Ug1*At1*(Tj(dRhoVaporp,t)-TPMp))-(Ug1*At1*(TPMp-
    Tip))/(rhoM*VM()*CpM);

%:.....:
%:.....: ECUACIONES ALGEBRAICAS:.....:
%:.....:

function Fev = Fev(t)
    %Flujo de evaporado (g/min)
    Fev = Cv1(t)*((-Pcamperfilc(t)^2)+(Pcon(t)^2))^0.5);

function Tj = Tj(dRhoVaporp,t)
    % Temperatura de la chaqueta (°C)
    global tp RUN
    if t<tp(RUN)
        Tj = 106+0*dRhoVaporp+0*t;
    else
        %P =[-0.000000000013252,0.000000005186401,-
    0.000000841214383,0.000073037386005,-0.003658375146410,0.106104514501973,-
    1.687640420761561,12.037911988661040,57.948256549215841];
        %Natural
        Tj = 65;
    end

```

```

    %Lineal
    %Tj = 70-.23*(t-tp(RUN));
    %Cubico
    %P = [-0.000005523809524,0.0009200000000000,-
0.0510333333333335,1.622857142857179]*1e+02;
    %Tj = polyval(P,t);
    end

function Hev = Hev(Tip)
    %Entalpia del evaporado(cal/g)
    Hev = 597.13181+0.4257*Tip;

% Ecuacion mecanistica de nucleacion

% Diametro de la molecula de azucar (m^3)
function dm = dm()
    global PM pc NA
    dm = ((PM/(pc*NA))^(1/3));

% Calculo de la viscosidad [Pa.s]
% Modelo de ajuste de viscosidad. Originalmente esta ajustado para dar
centip-
% oise pero se hace la conversionn de 1cP = 1e-03 Pa.s

function nL = nL(Tip,Bx)

    p1 = 0.98315902*exp(0.01447385*Bx);
    p2 = 0.08277099*exp(0.03582809*Bx);
    log_nL = exp(p1)+exp(p2)*log(1/Tip);
    nL = exp(log_nL)*1e-03;

% Calculo del coeficiente de difusividad (m^2 s^-1)
function Dab = Dab (Tip,nL,dm)
    global k
    %Dab(i)=(k*(T_exp(i)+273.15)*((pc/PM)*NA)^(1/3))/(2*pi*nL(i))
    Dab = (k*Tip)/(2*pi*nL*dm);

%% Calculo de la masa molar de la solucion
function PM_sol = PM_sol (Bx)
    global PM PM_Agua
    PM_sol = (Bx/100)*PM+((100-Bx)/100)*PM_Agua;

%% Calculo de la tension superficial (J/m^2)
function AYCL = AYCL(Tip,d_sol_eq)
    global k K pc PM NA
    AYCL = k*K*(Tip+273.15)*(((pc/PM)*NA)^(2/3))*log(pc/d_sol_eq);

function d_sol_eq = d_sol_eq(Tip)
    d_sol_eq = 1000*(1.28522+0.00146*Tip-5.7875e-06*Tip^2);

```

```

function p_w = p_w(Tip);
    p_w = (999.83952+16.952577*Tip-7.9905127e-03*Tip.^2-...
        46.241757e-06*Tip.^3+105.84601e-09*Tip.^4-281.03006e-12*...
        Tip.^5)./(1+16.887236e-03*Tip);

function d_sol = d_sol(Tip,Bx,p_w)

    a1 =      383.5;
    a2 =      145.4;
    a3 =       27.67;
    b1 =     -0.4155;
    b2 =     -0.3544;
    b3 =       0.4376;
    c1 =     0.005715;
    c2 =     0.001978;
    c3 =    -0.003141;
    d1 =    -4.547e-05;
    d2 =     1.982e-05;
    e1 =     7.864e-08;
    d_sol = (p_w+ a1*(Bx)/100)+...
        a2*(Bx/100)^2+ a3*(Bx/100)^3+...
        (b1*(Bx/100)+ b2*(Bx/100)^2 + ...
        b3*(Bx/100)^3)*(Tip-20) +...
        (c1*(Bx/100) + c2*(Bx/100)^2 + ...
        c3*(Bx/100)^3)*(Tip-20)^2 +...
        (d1*(Bx/100) + d2*(Bx/100)^2)*(Tip-20)^3 + (e1*(Bx/100))*((Tip-
20)^4);

% Nucleacion Homogenea - Mersmann (2001)
function B = B(d_sol,PM_sol,AYCL,Tip,d_sol_eq,Dab)
global k PM NA pc
    A = ((d_sol/PM_sol)*NA)^(7.0/3.0);
    H = sqrt(AYCL/(k*(Tip+273.15)));
    C = 1/((pc/PM)*NA);
    D = exp(-(16.0/3.0)*pi*((AYCL/(k*(Tip+273.15)))^3)*...
        ((1.0/((pc/PM)*NA))^2)*(1.0/(1*log(d_sol/d_sol_eq)^2)));
    B = 1.5*Dab*A*H*C*D;

% Fin de la ecuación de nucleación

function Sr = Sr(Clicorp,Tip)
    %Sobresaturacion relativa (dimensional)
    Sr = ((Clicorp-csat(Tip))/csat(Tip));

function csat = csat(Tip)
    %Concentracion de saturacion (dimensional)
    csat = Bx(Tip)/(100-Bx(Tip));

function Mt = Mt(mom3p)
    %Masa total(g/cm^3)
    global Rho_Cris Kv
    Mt = Rho_Cris*Kv*mom3p;

```

```

function Cplicor = Cplicor(Tip)
    Cplicor = (0.018*Tip^2-2.4523*Tip+140.0)/100;

% Ecuacion mecanistica de crecimiento de cristal

%% Diferencia de concentracion
function IncreC = IncreC(d_sol_eq)
global pc PM
    IncreC = d_sol_eq - (pc/PM);

%% Calculo de constante de velocidad de crecimiento (cm/min(rpm))
function BCF = BCF(nL,Dab,d_sol_eq,dm,IncreC)
global pc PM
    BCF = (2.25*(10^(-3)))*(nL.^2)*...
        (((Dab*((d_sol_eq)/(pc/PM)).^(4/3))))/(dm*log(pc/d_sol_eq))...
        * ((IncreC/(pc/PM))^2);

% Calculo de B+S
function BS = BS (Dab,dm,d_sol_eq,IncreC)
global K pc PM
    BS = ((2/pi)^(1/3))* (Dab./dm)*(((d_sol_eq)/(pc/PM)).^(3/2))...
        * ((IncreC/(pc/PM))^(3/2))*((log(1+((IncreC/(pc/PM))))^(1/6))...
        * (exp(-
        ((pi/3)*(K*log(((d_sol_eq)/(pc/PM))^2)))/(nL*log(1+((IncreC/(pc/PM))))))
        ))));

%% Calculo de PN
function PN = PN (Dab,dm,IncreC)
global pc PM K
    PN = (Dab./(3*dm))*(((d_sol_eq)/(pc/PM)).^(3/2))...
        * (exp(-
        ((pi*(K*log(((d_sol_eq)/(pc/PM))^2)))/(nL*log(1+((IncreC/(pc/PM))))))
        ))
        );

%% Velocidad de crecimiento de cristal por integracion controlada -
Mersmann (2001)
function G = G(BCF,BS,PN)

    G = BCF + BS + PN;

% Fin de ecuación de crecimiento

function Vlicor = Vlicor(Clicorp,mAp)
    %Volumen de la solucion (cm3)
    Vlicor = VA(mAp)+VS(Clicorp,mAp)+VI();

function rholicor = rholicor(Clicorp,mAp)
    %Densidad del licor en funcion del brix (g/cm^3)
    rholicor = (mAp+mS(Clicorp,mAp)+mI())/ (VA(mAp)+VS(Clicorp,mAp)+VI());

```

```

function mS = mS(Clicorp,mAp)
    %Masa de la sacarosa (g)
    mS = Clicorp*mAp;

function hc = hc(dRhoVaporp,t)
    %Entalpia del liquido condensado
    hc = 0.09266+0.9982*Tj(dRhoVaporp,t);

function mI = mI()
    %Masa de impurezas (g)
    mI = 0.0;

function Bx = Bx(Tip)
    %Brix de la solucion (Brix)
    %Z. Bubnik, P. Kadlec, Zuckerind 117 (5) (1992) 345.
    Bx = (60.912+0.264*Tip-(0.0007*Tip^2));

function Hex = Hex(Tip,dRhoVaporp,t)
    %Enthalpy supplied to the system (cal/g)
    global At1 Ug1
    Hex = (Ug1*At1)*(Tj(dRhoVaporp,t)-Tip);

function fch = fch(Clicorp,mAp)
    %Factor de conversion (cm^3/g de agua)
    fch = Vlicor(Clicorp,mAp)/mAp;

function deltac = deltac(Tip)
    %Entalpia de cristalizacion del licor (cal/g) (Bolaños & Salcedo, 1999)
    deltac = (-1.0-(0.065*Tip))*(1000.0/342.0);

function Pcamperfilc = Pcamperfilc(t)
    %Perfil cubico de presión
    global tp RUN VP
    if t<4
        Pcamperfilc = 100;
    else
        if t<=tp(RUN)
            Pcamperfilc = ((29.92 - VP(RUN))/29.92)*100;
        else
            %Natural
            Pcamperfilc = 16.45;
            %Lineal
            %Pcamperfilc = ((29.92 - VP(RUN))/29.92)*100 - 0.1668*(t-
tp(RUN));
            %Cubico
            %P = [-0.000076222,0.009887777,-0.4384555,31.386];
            %Pcamperfilc = polyval(P,t);
        end
    end
end

function Pcon = Pcon(t)
    global tp RUN Pcon1 Pcon2 Pcon3
    if t<4;

```



```

    Pcon = Pcon1 (RUN);
else
    if t<tp (RUN)
        Pcon = Pcon2 (RUN);
    else
        Pcon = Pcon3 (RUN);
    end
end

function Hs = Hs (dRhoVaporp,t)
    %Entalpia de la corriente del vapor a la temperatura de entrada (20°C)
    Hs = 597.13181+0.4257*Tj (dRhoVaporp,t);

function Wc = Wc (dRhoVaporp,TPMp,t)
    %CVelocidad de condensación
    global At1 Ug1
    Wc = (Ug1*At1*(Tj (dRhoVaporp,t)-TPMp))/(Hs (dRhoVaporp,t)-
hc (dRhoVaporp,t));

function VM = VM()
    %Volumen de la pared metalica 1002.2324 (cm^3)
    global At1 r1 r2
    VM = At1*(r2-r1);

function D = D(t)
    %Constante de condición
    if t<1
        D = 0.0;
    else
        D = 1.0;
    end

function c = c()
    %Factor de conversión para PV
    c = 1.0133e5/(1e5*4.1868);

function dPcamperfilc = dPcamperfilc(t)
    %Derivada del perfil cubico
    dPcamperfilc = 0*t;

function dVlicor = dVlicor(t)
    %Derivada del volumen del licor en funcion del tiempo
    dVlicor = 13.1936-2*(0.1016906*t) + 3*(2.199e-04*t^2);

function VA = VA(mAp)
    %Volumen de agua (cm^3)
    global rhoA %Densidad del agua ( gr/cm^3 )
    VA = mAp/rhoA;

function VS = VS(Clicorp,mAp)
    %Volumen de sacarosa (cm^3)
    global Rho_Cris
    VS = mS(Clicorp,mAp)/Rho_Cris;

```

```

function VI = VI()
    %Volumen de impurezas (cm^3)
    global rhoI
    VI = mI()/rhoI;

function HevFev = HevFev(Tip,t)
    %Energía del evaporado (cal/min)
    HevFev = Hev(Tip)*Fev(t);

function Msolucion = Msolucion(Clicorp,mAp,t)
    %Masa de la solución (g)
    %(Se pesan 9235.98 g Azúcar + 2922.68 g Agua es la solución inicial)
    Msolucion = mAp + mS(Clicorp,mAp) + mI() + 0*t;

function qeA = qeA(Clicorp,Tip,mAp,t)
    %Cantidad de agua en el volumen del licor
    qeA = (1-(Bx(Tip)/100))*Msolucion(Clicorp,mAp,t);

function MCF = MCF(mSinit,mS)
    %Masa de cristales formados (g)
    MCF = mSinit-mS;

function D43 = D43(mom3p,mom4p,t)
    %Distribucion D(4,3)
    D43 = ((mom4p/mom3p)*10000)*D(t);

function S43 = S43(mom3p,mom4p,mom5p,t)
    %Distribucion (S(4,3)) (Beckman, 1994)
    S43 = (((mom5p/mom3p)-(mom4p/mom3p)^2)^0.5)*10000)*D(t);

function D32 = D32(mom3p,mom2p,t)
    %Distribucion (D(3,2))
    D32 = ((mom3p/mom2p)*10000)*D(t);

function S32 = S32(mom2p,mom3p,mom4p,mAp,t)
    %Distribucion (S(3,2)) (Beckman, 1994)
    S32 = (((mom4p/mom2p)-(mom3p/mom2p)^2)^0.5)*10000)*D(t) + 0*mAp;

function D21 = D21(mom1p,mom2p,t)
    %Distribucion (D(2,1))
    D21 = ((mom2p/mom1p)*10000)*D(t);

function S21 = S21(mom1p,mom2p,mom3p,t)
    %Distribucion (S(2,1)) (Beckman, 1994)
    S21 = (((mom3p/mom1p)-(mom2p/mom1p)^2)^0.5)*10000)*D(t);

function D10 = D10(mom0p,mom1p,t)
    %Distribucion (D(1,0))
    D10 = ((mom1p/mom0p)*10000)*D(t);

function S10 = S10(mom0p,mom1p,mom2p,t)

```

```

%Distribucion(S(1,0)) (Beckman, 1994)
S10 = (((mom2p/mom0p)-(mom1p/mom0p)^2)^0.5)*10000)*D(t);

function RPM = RPM(t)
%Constante
RPM = 225.0 + 0*t;
%Run 4
%RPM = 0.0073*t^2-1.142*t+270.59;

function Cv1 = Cv1(t)
global tp RUN
if t<tp(RUN)
    Cv1 = 0.60;
else
    Cv1 = 0.35;
end

C.2. CÓDIGO FUENTE DE LA PRIMERA ZONA METAESTABLE

% PRIMERA ZONA METAESTABLE

T = 40:1:70;
Brix_Nucleo = zeros(1,length(T));
B_homNucleo = zeros(1,length(T));
Bxsat1 = zeros(1,length(T));
Den_int = zeros(1,length(T));
iter = 1;

for Tsat = T
    Bxsat = 60.912 + 0.264*Tsat - 0.0007*Tsat^2;
    Bxsat1(1,iter) = Bxsat;
    Den_int(1,iter) = 1.323293 + 5.397512E-04*Tsat + 8.32078E-08*Tsat^2;

    for Bx=Bxsat:0.01:100
        % Definicion de constantes y propiedades de la solucion
        k = 1.38064888e-23; % Constante de Boltzman (J/K)
        K = 0.314; % Recomendado por Mersmann (2001)
        NA = 6.022140857e26; % Numero de Avogadro (kmol^-1)
        PM = 342.2964; % Masa molar del azucar (Kg/Kmol)
        PM_Agua = 18.01528; % Masa molar del agua (Kg/Kmol)
        pc = 1587.00; % Densidad del cristal de azucar (Kg/m^3)
        % Diametro de la molecula de azucar (m^3)
        dm = (PM/(pc*NA))^(1/3);

        p1 = 0.98315902*exp(0.01447385*Bx);
        p2 = 0.08277099*exp(0.03582809*Bx);
        log_nL = exp(p1)+exp(p2)*log(1/Tsat);
        nL = exp(log_nL)*1e-03;
    end
end

```

```

%Dab(i)=(k*(T_exp(i)+273.15)*((pc/PM)*NA)^(1/3))/(2*pi*nL(i))
Dab = (k*Tsat)/(2*pi*nL*dm);

PM_sol = (Bx/100)*PM+((100-Bx)/100)*PM_Agua;

d_sol_eq = 1000*(1.28522+0.00146*Tsat-5.7875e-06*Tsat^2);
AYCL= k*K*(Tsat+273.15)*(((pc/PM)*NA)^(2/3))*log(pc/d_sol_eq);

d_sol = Bx2Den(Bx,Tsat);

% Nucleacion Homogenea - Mersmann (2001)
A = ((d_sol/PM_sol)*NA)^(7.0/3.0);
B = sqrt(AYCL/(k*(Tsat+273.15)));
C = 1/((pc/PM)*NA);
D = exp(-(16.0/3.0)*pi*((AYCL/(k*(Tsat+273.15)))^3)*...
        ((1.0/((pc/PM)*NA))^2)*(1.0/(1*log(d_sol/d_sol_eq)^2)));
B_hom = 1.5*Dab*A*B*C*D;

if B_hom > 1
    Brix_Nucleo(1,iter) = Bx;
    iter = iter + 1;
    %display(iter)
    B_homNucleo(1,iter) = B_hom;
    break
end
end

end

Den_sat = zeros(1,length(T));
Den_nuc = zeros(1,length(T));

i=1;
for j=T
    Den_sat(1,i) = Bx2Den(Bxsat1(1,i),j);
    Den_nuc(1,i) = Bx2Den(Brix_Nucleo(1,i),j);
    i = i + 1;
end

plot(T, Den_sat/1000, '->b', 'linewidth', 1.5)
hold on
plot(T, Den_nuc/1000, '-<r', 'linewidth', 1.5)

ylabel('$Densidad\hspace{2mm}(g/cm^3)$', 'interpreter', 'latex',
'fontsize', 20)
xlabel('$Temperatura\hspace{2mm}(^oC)$', 'interpreter', 'latex',
'fontsize', 20)
grid on
lg =
legend('$Saturaci\acute{o}n$', '$Primera\hspace{2mm}Zona\hspace{2mm}Metaesta
ble$');
set(lg, 'interpreter', 'latex', 'fontsize', 16)

```

```
saveas(gcf, 'Linea_Intermedia', 'pdf')
```