



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

CONTROL DEL PROCESO DE CRISTALIZACIÓN CONTINUO NO-ISOTÉRMICO EMPLEANDO LÓGICA DIFUSA

POR

SALVADOR TUTUTI AVILA

TESIS

**PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE**

DOCTOR EN CIENCIAS

CELAYA, GTO., NOVIEMBRE 2010

Control del proceso de cristalización continuo no-isotérmico empleando lógica difusa

Por: M. C. Salvador Tututi Avila

Resumen

La cristalización es llevada a cabo por la necesidad de obtener un producto con una calidad pre-definida. Sin embargo, muchas plantas de proceso generalmente no satisfacen estas especificaciones de calidad. Por esta razón surge la necesidad de implementar un sistema de control que mantenga a las variables controladas en los niveles deseados. En este trabajo se propone una metodología general para el desarrollo e implementación de controladores difusos en el sistema continuo de cristalización. Inicialmente se trabajó con un modelo matemático basado en los balances de población, materia y energía. Fue estudiada la estabilidad del sistema y se analizaron las cinéticas reportadas en la literatura para el sistema sulfato de amonio/agua. El modelo permitió desarrollar un sistema de control basado en lógica difusa. El esquema de control contempló el control del tamaño medio de los cristales manipulando la velocidad de agitación y el control de la temperatura del cristalizador manipulando el flujo de refrigerante. Experimentos a escala laboratorio fueron requeridos para la validación del modelo y para probar controladores diseñados. Los controladores para las corridas experimentales fueron programados en Labview® utilizando el toolkit de lógica difusa.

En cuanto al análisis experimental, la distribución de tamaño de cristal (*DTC*) fue analizada usando la técnica por difracción de rayos láser. Debido a que la sobresaturación es la fuerza motora de la cristalización, en este trabajo se usó la medición en línea de la densidad y con ello se infirió la sobresaturación. El cristalizador se operó en la región metaestable y con ello se evitaron las inestabilidades (oscilaciones sostenidas) del sistema observadas a través de los experimentos. Las inestabilidades fueron atribuidas a los efectos de la nucleación a niveles elevados de sobresaturación.

El modelo probó ser capaz de predecir el tamaño medio de cristal en estado estable. Sin embargo, el comportamiento oscilatorio (ciclos límite) del sistema

no fue predicho con precisión suficiente. Esto fue atribuido principalmente a la ausencia de un modelo cinético más robusto.

Los controladores difusos propuestos lograron controlar la temperatura del cristizador y el tamaño promedio de los cristales tanto en las simulaciones como en las corridas experimentales. Estos resultados proveen evidencia decisiva para la implementación del sistema de control desarrollado en una planta de producción.

Dirigida por:

Ph.D. Pedro Alberto Quintana Hernández

Agradecimientos

Me gustaría expresar mi más sincera gratitud a mi asesor, al Dr. Pedro Alberto Quintana Hernández, por su invaluable tiempo, apoyo y su motivación a través de este proyecto. Me gustaría también agradecer a los miembros del comité revisor, Dr. J. Francisco Javier Alvarado, Dr. Juan C. Fierro González, Dr. Agustín J. Castro Montoya y Luis I. Salcedo Estrada por sus críticas constructivas. También quisiera agradecer al Dr. Agustín Ramírez Agundis por su apoyo en la parte electrónica del proyecto.

Quiero agradecer al CONACyT por su apoyo financiero para llevar a cabo este proyecto.

Quiero expresar mi gratitud a Dios, por permitirme concluir esta etapa de mi vida. También, a toda mi familia y amigos por su ayuda y participación en mi crecimiento personal.

Finalmente, quiero agradecer a todos los profesores y al personal del departamento de Ing. Química del ITC por su apoyo y buen trato, especialmente a Claudia Rodríguez por su amabilidad y atención.

Dedicatorias

A mis padres.

Ernesto Tututi Hernández y Olga M. Avila Zirate.

Por ser los guías de mi vida y darme todo ese amor que me ha motivado a ser perseverante y buscar siempre el camino correcto.

A mis hermanos.

Ernesto, Daniel y Juan Pablo.

Por su apoyo, su amistad y por todos los momentos que hemos compartido.

A Nancy del Pilar.

Por formar parte importante de mi vida y darme tu apoyo incondicional.

CONTENIDO

Agradecimientos	iv
Contenido	vi
Lista de figuras	xi
Lista de tablas	xv
Nomenclatura	xvii
1 Introducción	1
1.1 Introducción	2
1.2 Objetivo	4
1.3 Justificación	4
1.4 Hipótesis	5
1.5 Alcance del proyecto	6
1.6 Descripción del trabajo	6
2 Revisión de la literatura	8
2.1 Introducción	9
2.2 Termodinámica de la solución.	10
2.2.1 Equilibrio de fases.	10
2.2.2 Fuerza motora para la cristalización.	11
2.3 Cristalización por enfriamiento	13
2.4 Cinéticas de cristalización.	14

2.4.1	Nucleación.	15
2.4.2	Crecimiento.	24
2.4.3	Aglomeración.	26
2.4.4	Efectos de las impurezas	26
2.5	Sembrado.	27
2.6	Control de la DTC.	27
3	Equipo de Cristalización.	31
3.1	Equipo de medición.	33
3.1.1	Introducción.	33
3.1.2	Medición de la DTC.	34
3.1.3	Medición de la sobresaturación.	38
3.1.4	Coeficiente Global de transferencia	42
3.2	Adquisición de datos y programas desarrollados.	44
3.2.1	Adquisición de Datos (DAQ).	44
3.2.2	Correlación corriente-velocidad de agitación.	45
3.2.3	Sensor de Flujo.	45
3.2.4	DDE-Link (Intercambio dinámico de datos)	47
4	Modelo dinámico del cristalizador.	49
4.1	Introducción	50
4.2	Modelado	50
4.2.1	Balance de población	51
4.2.2	Modelos cinéticos	51
4.2.3	Balance de materia	52
4.2.4	Balance de energía para el cristalizador	53
4.3	Reducción del Balance de población	53
4.4	Sembrado.	54
4.5	Modelo no isotérmico	54
4.5.1	Zonas metaestable e inestable	55
4.5.2	Modelo reducido para la zona metaestable y zona lábil.	56
4.6	Recuperación de la DTC.	58
4.7	Modelo Adimensionalizado	59
4.7.1	Introducción.	59

4.7.2	Modelo	59
4.8	Dinámica del cristalizador.	60
5	Control Difuso del Proceso de Cristalización	63
5.1	Introducción	64
5.2	Controlador Difuso.	64
5.2.1	Variables de entrada y normalización	65
5.2.2	Bloque de Fuzzificación	66
5.2.3	Reglas Base.	66
5.2.4	Universo de discurso.	67
5.2.5	Funciones de membresía.	67
5.2.6	Bloque de Inferencia.	68
5.2.7	Bloque de Defuzzificación.	71
5.2.8	Normalización de la salida.	71
5.3	Controlador Lineal Difuso-PID	71
5.4	Controlador Difuso-PI+D	72
5.5	Anti Windup.	74
5.5.1	Integración Condicional.	74
5.5.2	Cálculo hacia atrás.	74
5.6	Diseño de los Controladores.	75
5.6.1	Control difuso en Labview	75
6	Método.	79
6.1	Preparación de solución saturada en la cuba.	80
6.2	Arranque del equipo de cristalización.	80
6.3	Control de la temperatura y tamaño medio.	81
6.4	Sobresaturación.	83
6.4.1	Determinación de la sobresaturación usando un densímetro.	84
7	Simulaciones y Resultados	86
7.1	Dinámica y Estabilidad.	87
7.1.1	Estado Estable.	88
7.1.2	Comportamiento dinámico	88
7.1.3	Estabilidad del equilibrio.	88

7.1.4	Análisis del plano de fase.	89
7.2	Simulación a lazo abierto	91
7.2.1	Diseño del sistema de desacoplamiento.	92
7.3	Simulación a lazo cerrado.	94
7.4	Resultados Experimentales.	97
7.4.1	Experimentos Batch.	97
7.4.2	Experimentos-Cristalización continua a lazo abierto.	99
7.4.3	Experimento a 600 rpm.	110
7.4.4	Experimento a 1000 rpm.	112
7.4.5	Discusión.	115
7.5	Corridas a lazo cerrado.	117
7.5.1	Configuración del equipo.	117
7.5.2	Experimento 01.	117
7.5.3	Experimento 02.	119
8	Conclusiones	123
8.1	Conclusiones	124
8.2	Recomendaciones	125
	Referencias	127
A	Balances	135
A.1	Balance de materia	135
A.1.1	Cinética: LISE	137
A.1.2	Condición inicial	138
A.2	Balance de energía para el cristalizador	138
A.2.1	Cinética: LISE	141
A.3	Balance de energía para la chaqueta del cristalizador	142
A.4	Balance de población	144
A.5	Reducción del balance de población	146
A.5.1	Cinéticas: LISE	146
A.5.2	Condiciones frontera y condición inicial	149
B	Análisis Dimensional	150
B.1	Análisis dimensional del modelo de momentos	150

B.2	Balance de Materia	151
B.3	Balance de energía	151
B.4	Balance de energía para la chaqueta	152
B.5	Balance de población	153
C	Propiedades físicas	156
C.1	Solución saturada del sulfato de amonio	156
C.1.1	Concentración de saturación	156
C.1.2	Concentración del límite metaestable.	156
C.1.3	Concentración de la solución insaturada.	156
C.2	Sulfato de amonio sólido	157
C.2.1	Capacidad calorífica	157
C.2.2	Densidad	157
C.2.3	Calor de cristalización	157
C.3	Sulfato de amonio grado reactivo marca Fermont.	158
C.4	Datos adicionales	158
C.4.1	Impulsor	158
C.4.2	DTC de las semillas.	159
D	Interfaces.	160
D.1	Programas en LabVIEW	160
D.2	VI Flujo de Refrigerante.	161
D.3	VI Programa Principal	163

LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama de solubilidad-supersolubilidad	10
2.2	Cristalización por enfriamiento.	14
2.3	Mecanismos de nucleación.	15
3.1	Diagrama del equipo de Cristalización.	32
3.2	Fotografía del equipo de Cristalización.	33
3.3	Sistema de difracción láser.	36
3.4	Nivel vs flujo de la bomba 1 (cristalizador a cuba de preparación). .	42
3.5	Nivel vs flujo de la bomba 2 (cuba de preparación a cristalizador). .	42
3.6	Temperatura vs. tiempo para el ajuste de U	43
3.7	Chasis Compact Daq y módulos para la adquisición de datos. . . .	44
3.8	Perfil de la corriente enviada vs. velocidad de agitación.	45
3.9	Cables del sensor de flujo.	46
3.10	Perfil de la corriente enviada vs. Flujo de refrigerante.	47
3.11	Instrumento virtual para el intercambio de datos del Mastersizer. .	48
4.1	Límites de la zona metaestable	55
5.1	Controlador Difuso.	65
5.2	Ejemplos de conjuntos primarios. Familias de funciones triangulares suaves (a-c), triangulares (d-f), trapezoidales suaves (g-i), trapezoidales (j-l). La última columna es un conjunto de nada (m), un conjunto ordinario (n) y un singleton (o).	69

5.3	Construcción gráfica de la señal de control en un controlador difuso PD.	70
5.4	Controlador LD-PI	73
5.5	Controlador LD-PID	73
5.6	Controlador con anti-reset windup.	75
5.7	Grados de Membresía vs. Universo del Error y Cambio de Error . .	76
5.8	Superficie de control para los lazos de control	77
6.1	Gráfica de la zona metaestable.	83
7.1	Primeros cuatro momentos del modelo adimensional.	89
7.2	(a) c vs T , (b) y vs θ , (c) τ vs ξ , (d) L_{43} vs t	90
7.3	Plano de fase x_1 vs x_0	90
7.4	Comportamiento inestable del proceso de cristalización.	91
7.5	Respuesta cuando se hace un cambio escalón +10% en la entrada q_a	93
7.6	Respuesta cuando se hace un cambio escalón +10% en la entrada N_r	93
7.7	Evolución de las variables controladas: a) $Media(4,3)$, b) Temperatura del cristizador.	95
7.8	Evolución de las variables Manipuladas	96
7.9	DTC de la simulación a lazo cerrado.	96
7.10	Evolución de la L_{43} y de la T en el experimento Batch.	97
7.11	Evolución de la ρ y de la Δc en el experimento Batch.	98
7.12	Evolución de la L_{43} a diferentes velocidades de agitación del experimento Batch.	98
7.13	DTC a diferentes velocidades de agitación.	99
7.14	DTC en %V a diferentes velocidades de agitación.	100
7.15	Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	100
7.16	Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristizador.	101
7.17	Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristizador para la corrida a 200 rpm.	102
7.18	Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 200 rpm.	102

7.19 Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	103
7.20 Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 300 rpm.	104
7.21 Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 300 rpm.	104
7.22 Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	105
7.23 Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 400$	106
7.24 Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 400 rpm.	106
7.25 Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 400 rpm.	107
7.26 Comparación entre los datos experimentales y el modelo dinámico.	107
7.27 Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	108
7.28 Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 500$	109
7.29 Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 500 rpm.	109
7.30 Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 500 rpm.	110
7.31 Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	110
7.32 Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 600$	111
7.33 Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 600 rpm.	111
7.34 Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 600 rpm.	112
7.35 Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	113
7.36 Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 1000$	113
7.37 Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 1000 rpm.	114

7.38	Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 1000 rpm.	114
7.39	Configuración del equipo.	117
7.40	Gráfica de la evolución de L_{43} bajo control difuso.	118
7.41	Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	119
7.42	Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.	120
7.43	Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a lazo cerrado.	120
7.44	Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida 02 a lazo cerrado.	121
7.45	Gráfica de la evolución de L_{43} y de la velocidad de agitación bajo control difuso.	121
C.1	Vista 3D del impulsor mayor	158
C.2	Vista 3D del impulsor menor	159
C.3	DTC de las semillas en el experimento a 600 rpm	159
D.1	VI Flujo de Refrigerante(Panel Frontal).	162
D.2	VI Flujo de Refrigerante(Diagrama de bloques).	163
D.3	VI Programa Principal(Panel Frontal).	164
D.4	VI Programa Principal(Diagrama de bloques).	165

LISTA DE TABLAS

4.1	Clasificación de las variables para el modelo de la zona metaestable.	57
4.2	Factores de escala	60
4.3	Parámetros y variables adimensionales	60
5.1	Matriz de Reglas del Lazo $L_{43} - N_r$	77
5.2	Matriz de Reglas del Lazo $T - q_a$	77
6.1	Temperaturas a emplear en la cuba y cristizador.	84
6.2	Temperaturas a emplear para las corridas a lazo cerrado.	84
7.1	Parámetros de operación del proceso	87
7.2	Parámetros de operación del proceso	92
7.3	Punto de operación.	92
7.4	Parámetros de las respuestas del proceso.	94
7.5	Factores de escala para los controladores difusos	95
7.6	Factores de escala para el experimento a 200 rpm.	101
7.7	Factores de escala para el experimento a 300 rpm.	103
7.8	Factores de escala para el experimento a 400 rpm.	107
7.9	Factores de escala para el experimento a 500 rpm.	110
7.10	Factores de escala para el experimento a 600 rpm.	112
7.11	Resumen de los experimentos a lazo abierto.	115
7.12	Factores de escala para el experimento a lazo cerrado 01	118
7.13	Factores de escala para el experimento a lazo cerrado 02	122

B.1	Descripción de variables, unidades y dimensiones del modelo de momentos.	150
B.2	Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de materia.	151
B.3	Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de energía.	152
B.4	Descripción de variables, unidades y dimensiones.	153
B.5	Descripción de variables, unidades y dimensiones.	154
B.6	Descripción de variables, unidades y dimensiones.	155
C.1	$(NH_4)_2SO_4$ grado reactivo	158

Abreviaturas

CD	Controlador Difuso.
CF	Condición Frontera.
CI	Condición Inicial.
CLD	Controlador Lógico Difuso.
Cte	Constante.
°C	Grados Celsius.
<i>cal</i>	Calorías.
DTC	Distribución del tamaño de cristal.
<i>g</i>	Gramos.
<i>Hr</i>	Horas.
<i>J</i>	Joules.
<i>Kg</i>	Kilogramos.
LD	Lógica Difusa.
<i>l</i>	Litros.
MIMO	Multiple input/Multiple output.

m	Metros.
min	Minutos.
mm	Milímetros.
ODE's	Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias.
PID	Proporcional Integral Derivativo.
Rev	Revoluciones.
$rpm's$	Revoluciones por minuto.
SISO	Single input/Single output.

Símbolos y Variables

A	Área de transferencia de calor cristalizador-chaqueta.
A_0	Área de transferencia de calor chaqueta-ambiente.
A_T	Área total de los cristales por unidad de volumen.
B	Velocidad de nucleación.
C	Concentración.
C_p	Capacidad calorífica de la solución.
C_{Pa}	Capacidad calorífica del agua.
C_{Ps}	Capacidad calorífica del sólido.
C_{Psat}	Capacidad calorífica de la solución saturada.
C_{sat}	Concentración de saturación a una temperatura dada.
C_{solute}	Concentración del soluto.
$C_{solvente}$	Concentración del solvente.
D_a	Parámetro adimensional del modelo isotérmico.

E	Energía total del volumen de control.
e	Energía total por volumen de masa.
F	Parámetro adimensional del modelo isotérmico.
G	Velocidad de crecimiento.
H	Entalpía.
H_{ext}	Calor neto removido.
\tilde{H}_{soluta}	Entalpía molar parcial del soluto.
$\tilde{H}_{solvente}$	Entalpía molar parcial del solvente.
h	Entalpía por unidad de masa.
k_b	Constante de la velocidad de nucleación.
k_g	Constante de la velocidad de crecimiento.
k_i	Constantes de la cinética de nucleación de Volmer para $k_i = 1, 2$ y 3 .
k_v	Factor de forma de volumen.
h	Entalpía por unidad de masa.
L	Tamaño del cristal.
M_T	Masa total de cristales por unidad de volumen.
N	Distribución acumulada referida al número de cristales.
N_r	Velocidad de agitación.
N_T	Número total de partículas por unidad de volumen.
n	Densidad de población.
n_{soluta}	Número de moles de soluto.
$n_{solvente}$	Número de moles de solvente.
P	Presión.

Q	Transferencia de calor entre la chaqueta y el sistema.
q	Flujo volumétrico.
q_a	Flujo volumétrico del refrigerante.
R	Velocidad de transferencia de masa.
S_r	Sobresaturación relativa.
T	Temperatura.
T_c	Temperatura de la chaqueta.
T_∞	Temperatura del ambiente.
t	Tiempo.
U	Coeficiente de transferencia global cristalizador-chaqueta.
U	Energía interna total.
U_0	Coeficiente de transferencia global chaqueta ambiente.
u	Energía interna por unidad de masa.
V	Volumen del cristalizador.
V_L	Volumen de la solución libre de sólidos.
v	Volumen específico.
x	Momento adimensional de la DTC.
y	Concentración adimensional del modelo isotérmico.

Subíndices

e	Corriente de alimentación.
j	j -ésimo momento de la distribución.
k	Corriente arbitraria.

max	Valor máximo de la variable o parámetro.
min	Valor mínimo de la variable o parámetro.
s	Corriente de salida.

Superíndices

b	Exponente de la sobresaturación en la cinética de nucleación.
e	Entrada al volumen de control.
g	Exponente de la sobresaturación en la cinética de crecimiento.
h	Exponente de la agitación en la cinética de crecimiento.
o	Exponente de la masa total por unidad de volumen en la cinética de crecimiento.
p	Exponente de la agitación en la cinética de nucleación.
s	Exponente del tamaño de cristal en la cinética de crecimiento.
T	Transpuesta del arreglo.

Control y Control Difuso

ce_N	Deriva del error.
C_i	Variable controlada.
$D_{ij}(s)$	Función de transferencia del desacoplador.
e_N	Error.
F	Conjunto difuso.
$G_P(s)$	Función de transferencia del proceso.
I	Índice de interacción.
I_e, L	Límites del error de la derivada del error.

K	Ganancia.
k_e	Factor de escala del error.
k_d	Factor de escala de la derivada del error.
k_i	Factor de escala de la integral del error.
k_u	Factor de escala de la salida difusa.
k_p	Ganancia del proceso.
max	Conorma-T difusa.
MGR	Matriz de ganancias relativas.
MGEE	Matriz de ganancias de estados estacionarios.
min	Norma-T difusa.
M_i	Variable manipulada.
r_i	i-ésima regla difusa.
s	Variable Laplaciana.
U	Universo de discurso.
$y_m(k)$	Variable de salida del sistema.
$y_r(k)$	Variable de referencia.

Letras griegas

δ	Función delta de Dirac.
ΔC	Sobresaturación.
ΔH_c	Calor de cristalización.
μ	Momento de la distribución.
π	Constante=3.1416.

ρ	Densidad de la solución.
ρ_c	Densidad del cristal.
$\sigma_{i,j}$	Desviación estándar.
μ_F	Función de membresía.
μ_{fz}	Valor de salida difuso.
σ	Parámetro del modelo isotérmico.
τ	Tiempo de residencia.
ξ	Variable independiente adimensional del modelo isotérmico.

CAPÍTULO 1

Introducción

En este capítulo se muestra una introducción sobre la motivación de realizar este trabajo. Además se plantea el objetivo general de la investigación y se muestra la justificación del porqué utilizar esquemas de control difuso con el propósito de alcanzar una distribución de tamaño de cristal. Al final se encuentra la descripción de la investigación.

1.1 Introducción

La cristalización juega un rol crítico en muchas industrias por una variedad de razones. En la industria de los semiconductores, por ejemplo, la cristalización es usada para generar cristales cilíndricos de silicio. Estos cristales, son deslizados dentro de semiconductores delgados en los cuales los circuitos integrados son impresos. Antes de la impresión, la cristalización es usada para hacer crecer capas delgadas de material cristalino semiconductor sobre un chip de silicio usando un proceso llamado deposición química de vapor. En la industria alimenticia, la cristalización es frecuentemente usada para generar productos de buena textura, sabor y vida en los estantes. La cristalización es usada para producir helados, alimentos secos congelados, goma de mascar, mantequilla, chocolate, sal, queso, café y pan. Estos ejemplos realzan la utilidad de la cristalización para preparar sólidos con propiedades deseables y consistentes. La cristalización es también utilizada para separar y purificar especies químicas en las industrias petroquímicas, de productos comerciales, químicos finos y productos especializados. De hecho, DuPont, una de las más grandes manufactureras de químicos en el mundo, estimó en 1998 (Green, 1988) que aproximadamente 70% de sus productos pasaban a través de una etapa de cristalización o precipitación. La cristalización es un proceso crítico para la industria farmacéutica. La vasta mayoría de los farmacéuticos son manufacturados en sólidos, generalmente en forma cristalina. La cristalización es usada para identificar estructuras para el diseño de medicamentos y para aislar especies químicas de mezclas de productos de reacción.

La cristalización es un proceso empleado para producir sustancias a gran escala (producciones mayores de 10^6 ton/año). Tal es el caso de materiales inorgánicos como el cloruro de sodio y el sulfato de amonio (fertilizante) y de materiales orgánicos como el ácido adípico (materia prima para el nylon) (Eak et al., 1996) y en menor escala una gran cantidad de productos farmacéuticos.

Dado el extenso uso de la cristalización en estas industrias, lograr un buen control sobre los procesos de cristalización es un objetivo que repercute significativamente a la economía. En este trabajo, se explica cómo el proceso de

cristalización es controlado y qué retos se deben superar para lograr un mejor control.

La cristalización a nivel industrial tiene por objetivo obtener un producto que tenga una distribución de tamaño de cristal (DTC) específica, tamaño de grano y pureza en lugar de un producto aleatorio.

Los clientes están generalmente interesados en cristales grandes pero con una DTC uniforme; ya que los cristales pequeños con una amplia DTC promueven el endurecimiento, apelmazamiento y la formación de polvo durante el manejo y almacenamiento. Para el caso del $(NH_4)_2SO_4$ aplicado como fertilizante es indeseable obtener cristales pequeños por la formación de polvos y cristales grandes por su dificultad de difundirse en la tierra de cultivo. Desde el punto de vista económico, es deseable incrementar la productividad de la cristalización para hacer el proceso más rentable.

La operación del cristalizador se ve afectada significativamente por los cambios en los requerimientos del producto o en la composición de la alimentación y por los disturbios externos tales como las fluctuaciones de presión/temperatura etc. Estos cambios/disturbios pueden forzar al sistema a un estado inestable en lazo abierto exhibiendo oscilaciones. Este comportamiento dinámico puede generar pérdidas parciales o totales en la producción, incrustaciones en el equipo, endurecimiento, generación de polvos, etc. En vista de estos problemas es necesario implantar herramientas adecuadas para el control de proceso haciendo uso de un modelo que prediga las relaciones entre la geometría del cristalizador, las condiciones de operación y la calidad del producto.

Para alcanzar una DTC se pueden buscar estrategias de control que permitan manipular ciertas variables como por ejemplo el flujo de la corriente de alimentación, la temperatura de alimentación etc. Ciertamente, la DTC se ve dramáticamente influenciada por la temperatura a la cual el cristalizador es operado, debido a que la temperatura del cristalizador afecta al grado de sobresaturación y las velocidades de nucleación y crecimiento. Por lo tanto, la manipulación de las variables que afectan la temperatura del cristalizador pueden ser usadas para con-

trolar la DTC (Myerson, 2002). Newmann (2001) reveló también que la velocidad de agitación puede ser un actuador efectivo para el control de la DTC ya esta variable afecta principalmente a la velocidad de nucleación, además de que se debe tener una velocidad mínima de agitación para evitar que los cristales se precipiten o que haya sobresaturaciones locales en las paredes.

1.2 Objetivo

Estudiar la dinámica y estabilidad del proceso continuo de cristalización no-isotérmico caracterizado por los balances de población e implementar un sistema de control basado en lógica difusa a un equipo experimental, que permita obtener una distribución de tamaño de cristal (DTC) con una media predeterminada.

El objetivo principal de esta tesis se divide en el siguiente conjunto de sub-objetivos.

- *Analizar la estabilidad del modelo a lazo abierto con el propósito de encontrar las regiones estables de operación.*
- *Analizar el comportamiento del sistema experimental a lazo abierto y validar el modelo usado en las simulaciones.*
- *Analizar el efecto de la nucleación secundaria sobre el tamaño medio de los cristales en determinadas condiciones de operación usando diferentes velocidades de agitación.*
- *Generar el programa de computadora que se encargará de controlar el sistema y adaptarlo al equipo de adquisición de datos.*
- *Verificar las simulaciones a lazo cerrado contra los datos experimentales a lazo cerrado del equipo experimental.*

1.3 Justificación

Los procesos continuos son usualmente controlados por controladores del tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo). Mientras los controladores PID trabajan bien cuando los procesos bajo control están cerca de una condición estable, estos

no lo hacen en otros casos. Por ejemplo, cuando los parámetros del proceso varían con el tiempo o en donde existen tiempos muertos de proceso. La razón de esto es que un controlador PID supone que el proceso se comporta estrictamente en forma lineal; mientras esta simplificación es apropiada en una condición estable, usualmente no trabajan bien cuando el sistema tiene un comportamiento intrínseco inestable.

La cristalización es un proceso complejo y altamente no lineal, frecuentemente implicando tiempos muertos. Por esta razón una unidad de cristalización sin control exhibe un comportamiento oscilatorio inestable. En este caso el reemplazo de un controlador PID por un controlador difuso genera la expectativa de ser más prometedor y más factible que un controlador convencional (Bravi y Chianese, 2003). Ciertamente, para un sistema complejo, por ejemplo la unidad de cristalización, crear un modelo matemático y aplicar un algoritmo de control basado en el modelo puede implicar mucho trabajo, mientras que un algoritmo de control basado en lógica difusa puede ser implementado en forma mucho más simple por el hecho de que no utiliza leyes de control basadas en el modelo y es inherentemente robusta.

El hecho de mejorar el control del proceso tiene un gran impacto en la rentabilidad de los procesos, además de que se deben satisfacer los requerimientos del cliente en cuanto a la pureza del producto y a la distribución de tamaño de cristal (DTC). Si la DTC final y la pureza de los cristales no son aceptables, la cristalización tendrá que pasar por nuevas etapas de procesamiento, como son la molienda o la re-cristalización, ocasionando un incremento en el costo del producto.

1.4 Hipótesis

La aplicación del esquema de control difuso al proceso de cristalización continua permite obtener una media especificada para la *DTC*, por medio de la manipulación de la velocidad de agitación y del flujo de refrigerante.

1.5 Alcance del proyecto

El alcance de esta investigación está limitado a:

- *Sistema químico*: El control del proceso será llevado a cabo utilizando sulfato de amonio el cual es un compuesto muy soluble en agua.
- *Método de cristalización*: El método empleado para generar la sobresaturación puede ser creado por evaporación, vacío etc. En este proyecto la sobresaturación es generada por enfriamiento.
- *Tipo de cristizador*. En este trabajo se utiliza un cristizador continuo isotérmico del tipo tanque agitado, el cual puede ser configurado para operar en forma no-isotérmica.
- *Aspectos de la calidad del producto*: La DTC es tomada como la característica de la calidad del producto. La DTC es considerada la propiedad más importante, la cual puede influenciar la morfología, la filtrabilidad etc.
- *Esquema de control*: Los sistemas de control usados en las simulaciones y experimentos son el control clásico PID y el control no lineal basado en lógica difusa.

Aunque el alcance de este proyecto está limitado por las fronteras del sistema mencionadas arriba, la metodología global y el modelo pueden ser adaptados a otros sistemas, modos de operación y algoritmos de control.

1.6 Descripción del trabajo

Esta tesis está organizada en siete capítulos. En el capítulo dos se presenta una revisión literaria tanto para la cristalización y sus fundamentos como para el control de cristalizadores continuos. Se hace énfasis en la importancia de los mecanismos que conlleva el proceso de cristalización.

Los capítulos tres y cuatro tratan de la modelación, mediciones del tamaño de cristal y la concentración. Se analizan las técnicas de medición y se desarrolla el modelo matemático con base en las leyes físicas para describir el proceso.

En el capítulo cinco se presentan los fundamentos de control difuso. Se analizan las técnicas de control convencional acopladas a control difuso y se presentan los controladores difusos sus desarrollados en las diferentes plataformas.

En el capítulo seis se presenta la metodología para la experimentación, y en el capítulo siete se presentan los resultados de la parte teórica y experimental de los controladores difusos aplicados al proceso de cristalización. Finalmente en el capítulo ocho se presentan las conclusiones y recomendaciones del proyecto.

CAPÍTULO 2

Revisión de la literatura

Este capítulo se enfoca en describir los fundamentos de la cristalización, se habla de aspectos importantes a considerar para llevar a cabo este estudio. Se abordan de manera general los conceptos básicos y se analizan algunos aspectos para el control de los procesos de cristalización.

2.1 Introducción

La cristalización es la formación de una o muchas estructuras cristalinas en forma de enrejado a partir de una solución, un sólido amorfo o de un gas. La cristalización es una de las técnicas de separación más comunes y antiguas de la industria química, la cual fue usada para producir cloruro de sodio desde los principios de la civilización. En la industria química, la cristalización es usada para producir, purificar y recuperar material sólido. Un vasto número de productos son manufacturados desde grandes cantidades como el ácido adípico (materia prima para el nylon), el sulfato de amonio (fertilizante), el ácido cítrico (conservador y agente de limpieza) hasta cantidades pequeñas como el aspártame (endulzante) y los esteroides (Eak et al., 1996). En ambos casos la operación continua y batch es ampliamente usada.

La cristalización de los materiales sensibles a la temperatura es llevada a cabo por enfriamiento, mientras que para materiales con relativamente curva de solubilidad-temperatura plana son cristalizados por evaporación o vacío. De estos tres grupos, sólo la cristalización por enfriamiento es discutida aquí y los detalles para otro tipo de cristalizadores pueden ser encontrados en Myerson (2002).

Un tipo simple de cristalizador continuo por enfriamiento equipado con un agitador es el cristalizador MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal). Si el magma en el cristalizador es homogéneo y la corriente de producto es representativa del magma, entonces el proceso es llamado no clasificado. Debido a la simplicidad de operación y de las suposiciones simplificadas que conlleva, este tipo de cristalizador ha sido extensamente usado en las investigaciones teóricas y experimentales.

La formación y evolución de la vida entera de los cristales dentro del cristalizador determinan las características del producto cristalino (distribución de tamaño, tamaño medio del cristal, pureza, forma, etc.) y por lo tanto de sus subsiguientes requerimientos de separación. La evolución de los cristales está caracterizada por la compleja interacción de (a) las cinéticas de cristalización

tales como nucleación, crecimiento, desgaste, disolución y aglomeración; (b) las propiedades de la suspensión v. g. la viscosidad, densidad, difusividad, contenido de impurezas; (c) las condiciones hidrodinámicas locales v. g. el patrón local de flujo; (d) la geometría y tipo de cristizador y (e) otras restricciones impuestas en el sistema de cristalización.

2.2 Termodinámica de la solución.

2.2.1 Equilibrio de fases.

La solubilidad de un sustancia en un solvente es la máxima concentración que puede existir en equilibrio a ciertas condiciones fijas y a veces se incrementa (puede decrecer pero es muy raro) con la temperatura de la solución.

El diagrama de equilibrio de fases o gráfico de solubilidad-supersolubilidad, mostrado en la Figura 2.1, provee un útil punto de inicio para considerar cómo ocurre la cristalización y qué tipo de proceso puede ser adecuado para la producción de una sustancia en particular. Éste puede ser dividido en tres zonas.

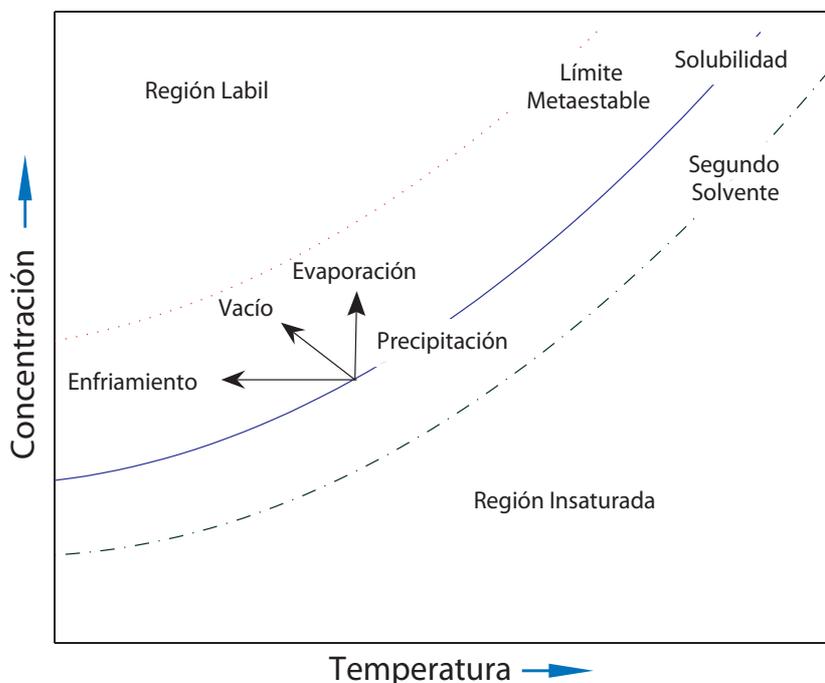


Figura 2.1: Diagrama de solubilidad-supersolubilidad

1. Región insaturada: Los cristales presentes se disolverán.
2. Región metaestable: Región de sobresaturación, donde los cristales crecerán.
3. Región lábil: Región en la cual se formaran núcleos espontáneamente.

La concentración de saturación, también llamada solubilidad, representa la concentración mínima de soluto para la cual el crecimiento de los cristales puede ocurrir. El límite metaestable, por otro lado, indica la concentración a la cual ocurrirá la indeseable nucleación espontánea.

2.2.2 Fuerza motora para la cristalización.

Una reacción o transformación de fase ocurrirá cuando el cambio acompañado de energía libre, ΔG , es negativo. Para que se lleve a cabo el proceso de cristalización la energía libre de las especies disueltas debe ser más grande que la energía libre de las especies sólidas correspondientes¹.

$$\Delta G = G_{sólido} - G_{líquido} < 0 \quad (2.1)$$

Definiendo el potencial químico como la derivada de la energía libre por el número de moléculas o iones (n), el cambio de potencial químico debe ser negativo.

$$\Delta\mu = \mu_{sólido} - \mu_{líquido} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{sólido} - \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{líquido} < 0 \quad (2.2)$$

Cuando están involucradas múltiples especies, como en el caso de la cristalización de una sal, se necesita introducir los coeficientes estequiométricos. La diferencia global en potencial químico puede ser definida como:

$$\Delta\mu = \sum_{i, fase} \nu_{i, fase} \cdot \mu_{i, fase} < 0 \quad (2.3)$$

Donde $\nu_{i, fase}$ son los coeficientes estequiométricos de las especies i en la fase dada. Para la cristalización del sulfato de amonio la siguiente reacción se lleva a cabo (suponiendo disociación completa):



¹Para más información consulte el primer capítulo del libro de Mersmann (1995)

Durante la cristalización las especies iónicas solvatadas son consumidas, por lo que sus coeficientes estequiométricos son negativos y las especies cristalinas son formadas entonces sus coeficientes son positivos. Así la ecuación para las diferencias de potenciales químicos se reduce a:

$$\Delta\mu = \mu_{(NH_4)_2SO_4,sólido} - 2\mu_{(NH_4^+),ac} - \mu_{(SO_4^{2-}),ac} \quad (2.5)$$

El potencial químico de una especie en una fase dada puede ser expresado como:

$$\mu_{i,fase} = \mu_{i,fase}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{i,fase}) \quad (2.6)$$

Se llega a la fórmula:

$$\Delta\mu = \mu_{(NH_4)_2SO_4,sólido}^0 - 2\mu_{(NH_4^+),ac}^0 - \mu_{(SO_4^{2-}),ac}^0 + R \cdot T \cdot \left\{ \ln(a_{(NH_4)_2SO_4,sólido}) - 2\ln(a_{(NH_4^+),ac}) - \ln(a_{(SO_4^{2-}),ac}) \right\} \quad (2.7)$$

Cuando la solución está en equilibrio con el sólido, tenemos

$$\Delta\mu = \mu_{(NH_4)_2SO_4,sólido}^0 - 2\mu_{(NH_4^+),ac}^0 - \mu_{(SO_4^{2-}),ac}^0 + R \cdot T \cdot \left\{ \ln(a_{(NH_4)_2SO_4,sólido}^*) - 2\ln(a_{(NH_4^+),ac}^*) - \ln(a_{(SO_4^{2-}),ac}^*) \right\} = 0 \quad (2.8)$$

Restando la Ecuación 2.7 de la Ecuación 2.8 y tomando en cuenta que la temperatura y presión en ambas ecuaciones es la misma, los términos de actividad para la fase sólida son iguales ($a_{(NH_4)_2SO_4,sólido} = a_{(NH_4)_2SO_4,sólido}^*$) por lo tanto se cancelan, conduciendo a la Ecuación 2.9:

$$\Delta\mu = -R \cdot T \cdot \ln \left\{ \left(\frac{a_{(NH_4^+),ac}}{a_{(NH_4^+),ac}^*} \right)^2 \cdot \left(\frac{a_{(SO_4^{2-}),ac}}{a_{(SO_4^{2-}),ac}^*} \right) \right\} \quad (2.9)$$

Debido a que los coeficientes de actividad de los iones individuales no pueden ser independientemente determinados, la actividad media es introducida, la cual está definida por la Ecuación 2.10. Así se introduce la noción de que una solución electrolítica está compuesta de iones en donde todos poseen las mismas propiedades promedio descritas por la cantidad media.

$$a_{\pm} = \left(a_{(NH_4^+),ac} \cdot a_{(SO_4^{2-}),ac} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.10)$$

La sobresaturación relativa, σ , que define la fuerza motora para la cristalización puede ser expresada para el sulfato de amonio como:

$$\sigma = \frac{a_{\pm} - a_{\pm}^*}{a_{\pm}^*} \quad (2.11)$$

la Ecuación 2.9 puede ser re-escrita como:

$$\frac{\Delta\mu}{R \cdot T} = -3 \cdot \ln(\sigma + 1) = -3 \cdot \sigma \quad (2.12)$$

donde la aproximación $\ln(\sigma + 1) \approx \sigma$ es válida para σ suficientemente pequeña ($\ll 1$). En este caso también es permitido reemplazar la actividad por la concentración de las especies que cristalizan. Otra forma común de expresar la fuerza motora para la cristalización es la relación de sobresaturación:

$$S = \frac{c_{(NH_4)_2SO_4}}{c_{(NH_4)_2SO_4}^*} \quad (2.13)$$

La relación de sobresaturación y la sobresaturación relativa están relacionadas de la siguiente manera.

$$\sigma = \frac{c_{(NH_4)_2SO_4} - c_{(NH_4)_2SO_4}^*}{c_{(NH_4)_2SO_4}^*} = S - 1 \quad (2.14)$$

La sobresaturación es frecuentemente expresada como una diferencia de concentración:

$$\Delta c = c_{(NH_4)_2SO_4} - c_{(NH_4)_2SO_4}^* \quad (2.15)$$

2.3 Cristalización por enfriamiento

La Figura 2.2 muestra el proceso de cristalización por enfriamiento a partir de una solución. El proceso comienza en el punto A, en el cual la solución no está saturada con respecto a las especies i ($c_i < c_i^*$). El proceso es enfriado hasta el punto B, en el cual la solución está sobresaturada ($c_i > c_i^*$). No existe formación de cristales en el punto B, no obstante, debido a que la energía libre de activación para la nucleación es muy alta. Mientras el proceso se enfría más, el nivel de sobresaturación incrementa y la energía de activación para la nucleación disminuye. En el límite metaestable (punto C), la nucleación espontánea ocurre, seguida del crecimiento. Debido a que es difícil un control confiable de la nucleación primaria, ésta

es comúnmente evitada al introducir semillas en la solución sobresaturada. La concentración de soluto decrece mientras las moléculas de soluto son transferidas desde la fase líquida a los cristales que están creciendo hasta que el equilibrio es alcanzado en el punto D, en el cual $c_i = c_i^*$.

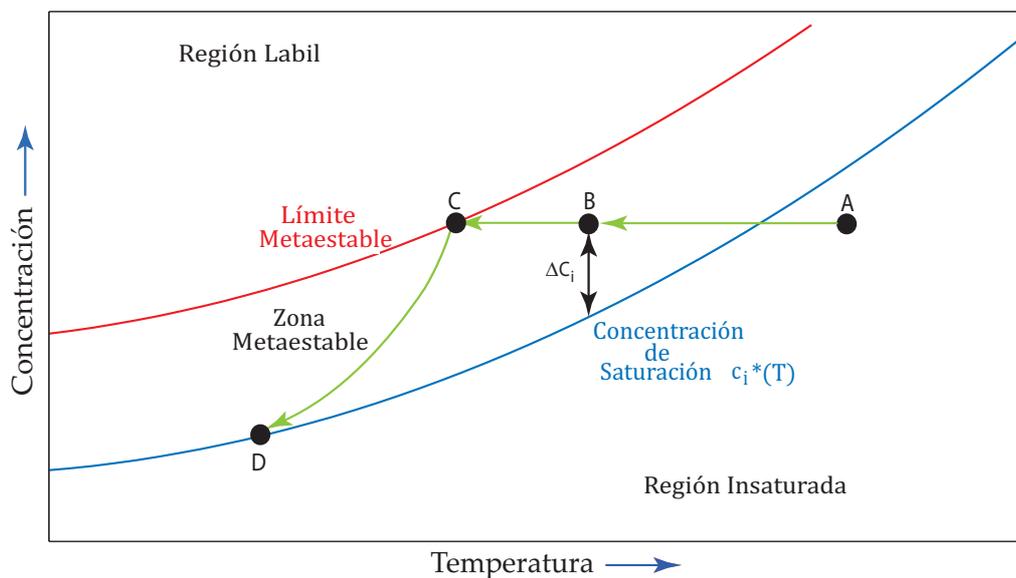


Figura 2.2: Cristalización por enfriamiento.

Si únicamente se encuentra saturada la solución no existirá formación o crecimiento de cristales. En el caso de que la concentración de soluto en la solución sea menor a la concentración de saturación, y existan cristales en el seno, se producirá el fenómeno inverso de la cristalización, la disolución.

2.4 Cinéticas de cristalización.

La esencia de una caracterización efectiva de las cinéticas de cristalización y de su aplicación exitosa en el diseño y análisis de cristalizadores reside en el reconocimiento de que todos los eventos cinéticos son procesos de velocidad. Aunque muchos eventos cinéticos son identificables en la operación de un cristalizador, las cinéticas de cristalización en la literatura están convencionalmente caracterizadas en términos de dos procesos dominantes que ocurren en el proceso de cristalización de una solución, llamados, nucleación y crecimiento (Tavare, 1995).

Aunque una gran cantidad de investigaciones han sido dirigidas a desarrollar modelos cinéticos y soluciones analíticas para los procesos de velocidad, en la literatura se siguen encontrando correlaciones empíricas basadas en datos experimentales. Estas correlaciones están sujetas a incertidumbres que surgen principalmente de la simplificación o idealización en la formulación y evaluación del modelo. Las incertidumbres e imprecisiones en los datos experimentales pueden surgir no sólo de una definición incompleta y control del ambiente experimental, pero también de los errores de medición.

2.4.1 Nucleación.

La nucleación se divide en nucleación primaria y nucleación secundaria y cada una de éstas puede presentarse por diferentes mecanismos como se ilustra en la Figura 2.3. La nucleación primaria ocurre en ausencia de superficies cristalinas, mientras que la nucleación secundaria lleva la participación activa de dichas superficies. La nucleación homogénea raramente ocurre en la práctica, sin embargo, ésta es la base de muchas teorías de la nucleación². La nucleación heterogénea es usualmente inducida por la presencia de impurezas disueltas. La nucleación secundaria conlleva la presencia de cristales y su interacción con el ambiente (paredes del cristizador, impulsor, etc.).

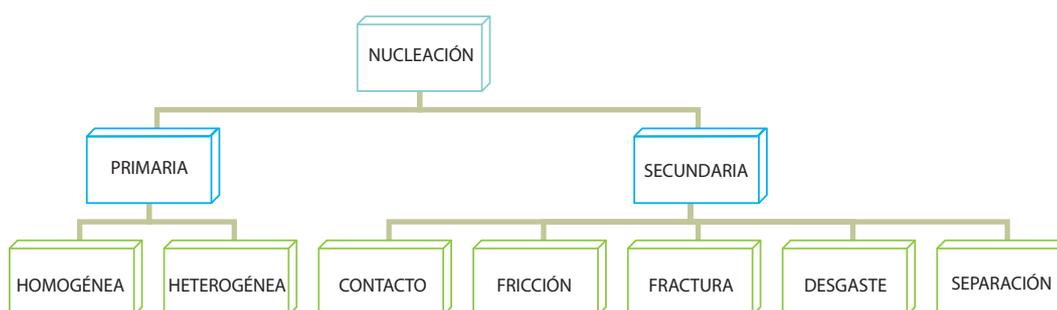


Figura 2.3: Mecanismos de nucleación.

²Para más información sobre la nucleación primaria y sus mecanismos ver por ejemplo el libro de Myerson (2002)

2.4.1.1 Nucleación Secundaria

La DTC que resulta del proceso de cristalización es influenciada por la velocidad de nucleación, la velocidad de crecimiento y el comportamiento hidrodinámico de la suspensión en el cristalizador.

La nucleación puede ser iniciada debido a la presencia de cristales padre. Este fenómeno es llamado nucleación secundaria. Especialmente cuando el cristal padre hace contacto con otro objeto, la nucleación puede ocurrir rápidamente. Consecuentemente, el número de cristales en la suspensión y el movimiento de estos cristales a través del cristalizador deben ser considerados con respecto a la velocidad de nucleación global (Ottens y de Jong, 1973).

La velocidad de crecimiento puede ser limitada por la transferencia de masa de soluto que se difunde desde la solución hacia la interface de los cristales. Para cierto nivel de sobresaturación dado, la velocidad de transferencia de masa está determinada por el nivel de turbulencia en la solución.

El nivel de turbulencia en la solución es incorporado en el concepto del comportamiento hidrodinámico. El comportamiento hidrodinámico también incluye el flujo de la suspensión a través del cristalizador. Esto puede afectar a la velocidad de nucleación pero también a la distribución de tiempo de residencia de los cristales en la suspensión, esto tiene una influencia directa en la DTC del producto final.

En la mayoría de los casos a nivel industrial, la nucleación secundaria es el mecanismo dominante. La nucleación secundaria es el mecanismo que gobierna durante la cristalización de sustancias muy solubles. Recientemente se ha dedicado un enorme esfuerzo por entender y cuantificar los mecanismos y cinéticas de la nucleación secundaria.

Se pueden distinguir diferentes tipos de nucleación secundaria dependiendo de la naturaleza de fuerzas externas tales como la hidrodinámica y las fuerzas

mecánicas así como del nivel de sobresaturación:

- Reproducción inicial
Pequeños fragmentos adheridos a la superficie del cristal son lavados cuando se introducen a la solución (sembrado) cristales secos.
- Reproducción por dendritas
Dendritas en forma de aguja formadas en las esquinas o bordes a una alta sobresaturación que se rompen debido a las fuerzas de corte.
- Nucleación de contacto o reproducción por desgaste.
Pequeños pedazos de los cristales grandes debido a las condiciones vigorosas entre dos cristales, cristales e impulsor o cristales y paredes.
- Reproducción por las fuerzas de corte del fluido.
Las fuerzas hidrodinámicas (fuerzas de corte) en lugar de las mecánicas rompen pequeños pedazos de los cristales padre.

Muchas investigaciones han proporcionado las herramientas para un mejor entendimiento de estos mecanismos. Estos estudios han mostrado que la nucleación secundaria es predominantemente debida a la reproducción por colisión o contacto. Esto es, los núcleos resultan de la colisión de semillas con alguna superficie por ejemplo otros cristales, las aspas del impulsor o superficies del cristizador.

Clontz y McCabe (1971) investigaron el efecto de un impacto en la superficie de un cristal de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Ellos encontraron que la producción neta de núcleos por unidad de área de contacto incrementaba linealmente cuando se incrementaba la energía de impacto a una sobresaturación constante. Observaciones idénticas han sido reportadas por Denk y Botsaris (1972) y Johnson et al. (1972).

Un modelo para la reproducción por colisión en un cristizador del tipo MSMR.

Ottens y de Jong (1973) propusieron un modelo generalizado para la nucleación debida a la reproducción por colisión en un cristizador continuo basándose en los datos experimentales de Clontz y McCabe (1971), Denk y Botsaris (1972) y Johnson et al. (1972). Los cristales en la suspensión pueden chocar con

el impulsor, el recipiente, u otros cristales. Para cada tipo de colisión la velocidad de nucleación puede ser calculada de acuerdo al siguiente procedimiento. La contribución a la velocidad de nucleación neta global de $n_0 dL$ cristales entre el tamaño L y $L + dL$ puede ser escrita como:

$$dJ_{c-i} = k_n \Delta c^p \omega_L E_L n_0 dL \quad (2.16)$$

Donde dJ_{c-i} es la contribución a la velocidad de nucleación neta global ($m^{-4} \text{seg}^{-1}$), k_n es la constante empírica de nucleación, Δc es la sobresaturación, p es una constante empírica, ω_L es la frecuencia de colisión de los cristales entre el tamaño L y $L + dL$, E_L es la energía de impacto en la superficie de los cristales entre el tamaño L y $L + dL$, n_0 es la densidad de población de cristales de tamaño L , y dL es el intervalo de tamaño. La constante k_n incluye los efectos de una colisión en la orilla de un cristal o en la esquina, el proceso de recuperación en la superficie del cristal después del impacto, y la fracción de la energía cinética del cristal usada para la formación del núcleo. La expresión de la velocidad de nucleación debida a la reproducción por colisión puede ser simplificada en la Ecuación 2.16

Para todos los cristales en la suspensión, la velocidad de nucleación neta global se vuelve:

$$J_{c-i} = \int_0^J dJ_{c-i} = \int_{L_x}^{L_{\max}} k_n \Delta c^p \omega_L E_L n_0 dL \quad (2.17)$$

Los tres tipos de colisión: cristal-impulsor (c-ms); cristal-pared (c-ss) y cristal cristal (c-c) serán consideradas.

Nucleación debida a las colisiones cristal-impulsor (J_{c-ms}).

El intervalo de tiempo entre dos pasajes subsecuentes de un cristal a través del área de impulsor está denotado como el tiempo de circulación, t_c . La frecuencia de colisión ω_L de un cristal con el impulsor es inversamente proporcional al tiempo de circulación t_c .

$$\omega_L \propto 1/t_c = \varphi_{vp} / V_c = \left(K n_r D_r^3 \right) / V_c \quad (2.18)$$

Donde φ_{vp} es la capacidad de bombeado del impulsor, V_c es el volumen total del cristizador, K es el coeficiente de descarga del impulsor, n_r de la velocidad

del impulsor, y D_r es el diámetro del impulsor.

La energía de impacto E_L es proporcional a la masa m_L del cristal de tamaño L y al cuadrado de la velocidad de la punta impulsor v_t

$$E_L \propto m_L v_t^2 \propto m_L (n_r D_r)^2 \quad (2.19)$$

Sustituyendo la Ecuación 2.18 y 2.19 en la Ecuación 2.16 se produce

$$dJ_{c-ms} \propto (\Delta c)^p \left[\left(n_r^3 D_r^5 \right) / V_c \right] n_0 m_L dL \quad (2.20)$$

El grupo $(n_r^3 D_r^5) / V_c$ puede ser correlacionado con la energía disipada por el impulsor por unidad de masa de suspensión ε , de acuerdo a

$$\varepsilon = P_0 \left(n_r^3 D_r^5 \right) / V_c \quad (2.21)$$

Debido a que

$$\int_{L_z}^{L_{\max}} n_0 m_L dL = M_x \quad (2.22)$$

La nucleación neta global J_{c-ms} se vuelve

$$J_{c-ms} = k_1 \varepsilon M_x (\Delta c)^p \quad (2.23)$$

Donde M_x es la masa total de cristales en la suspensión arriba del tamaño L_x y k_1 es una constante empírica. De un análisis detallado de la Ecuación 2.23, puede ser mostrado que la constante k_1 depende del tipo de impulsor

$$k_1 \propto K / P_0 \quad (2.24)$$

Sin embargo, la constante k_1 es también proporcional a k_n de la Ecuación 2.16, la cual puede depender del tipo de impulsor.

Nucleación debida a las colisiones Cristal-Pared (J_{c-ss}).

Las colisiones de los cristales con las paredes pueden ocurrir en lugares en donde la suspensión que fluye lejos del área impulsor tiene que cambiar de dirección. Esta situación es de hecho comparable con el flujo de la suspensión a través del área del impulsor. Se supone por lo tanto que la expresión de la velocidad de nucleación para la reproducción por colisión cristal-pared es similar a la Ecuación 2.23

$$J_{c-ss} = K_2 \varepsilon M_x (\Delta c)^p \quad (2.25)$$

Nucleación debida a las colisiones Cristal-Cristal (J_{c-c}). Se supone que todos los cristales son esféricos y del mismo tamaño \bar{L} de acuerdo a

$$M_x = N_x \frac{\pi}{6} \bar{L}^3 \rho_s \quad (2.26)$$

Donde N_x es el número total de cristales arriba del tamaño L_x por unidad de volumen de licor madre. La velocidad relativa v_{rel} de una partícula de tamaño \bar{L} en los alrededores de la solución en un fluido turbulento puede ser calculada con la teoría de la turbulencia local isotrópica (Levich, 1962)

$$V_{rel} \propto (\rho_s - \rho_l / \rho_s) (\rho_s / \rho_l)^{1/3} \varepsilon^{1/3} \bar{L}^{1/3} \quad (2.27)$$

Donde v_{rel} es la velocidad relativa, C_L es el coeficiente de arrastre y $\rho_{s,l}$ es la densidad del sólido y del líquido respectivamente.

La frecuencia de colisión $\bar{\omega}$ se vuelve

$$\bar{\omega} = N_x \frac{1}{4} \pi \bar{L}^3 v_{rel} \quad (2.28)$$

La energía de impacto $E_{\bar{L}}$ puede ser escrita

$$E_{\bar{L}} \propto m_L v_{rel}^2 \quad (2.29)$$

La velocidad global de nucleación J_{c-c} se vuelve

$$J_{c-c} \propto (\Delta c)^p N_x \bar{\omega} E_{\bar{L}} \quad (2.30)$$

Lo cual conduce a

$$J_{c-c} = k_3 \varepsilon M_x^2 (\Delta c)^p \quad (2.31)$$

Se debe notar que en las constantes k_2 y k_3 la constante de nucleación k_n está incluida, la cual puede diferir para los diferentes tipos de colisión. En la Ecuación 2.23, 2.25, y 2.31 la misma cantidad M_x es usada. De hecho, eso no está permitido. El valor de L_x diferirá para los diferentes tipos de colisión. Los diferentes valores de L_x se suponen relativamente pequeños comparados con L_{max} . Por consiguiente, la masa total de cristales entre el tamaño 0 y L_x es pequeña comparada con la masa total de cristales entre 0 y L_{max} . Por lo tanto la

concentración real de cristales M se utilizada en la práctica.

Revisión de trabajos en el área de la nucleación secundaria

En la nucleación secundaria se distinguen dos tipos de mecanismos de reproducción, la reproducción superficial y la reproducción mecánica. En el primer mecanismo de reproducción los núcleos potencialmente disponibles son generados sobre el cristal padre. En el segundo mecanismo, reproducción mecánica, los núcleos son producidos por la abrasión.

Youngquist y Randolph (1972) investigaron la nucleación secundaria para el sulfato de amonio en un cristalizador CMSMPR a tres diferentes velocidades de agitación 545-610-675 rev/min. Ellos obtuvieron evidencia fotográfica del desgaste de los cristales debido a las colisiones. Finalmente obtuvieron la siguiente correlación (Ecuación 2.32).

$$B^0 = k_n N^{7.84} G^{1.22} M_T^{0.98} \quad (2.32)$$

Su conclusión fue que la gran dependencia de la agitación sobre la nucleación se debía al incremento en la velocidad de agitación y por ende a la frecuencia de colisión de los cristales con el impulsor y a que la energía de impacto es mayor a altas velocidades de agitación.

Garside y Shah (1980) reportan las cinéticas de cristalización para una variedad de compuestos y mencionan que existen diferencias para el exponente de la velocidad de agitación entre los experimentos y afirman que es debido a una falta de estandarización o a una especificación pobre en las condiciones hidrodinámicas. Ellos muestran que para cristalizadores de geometría similar operando en un límite de remoción el exponente de la nucleación es $B^0 \sim N^3$. Además mencionan que el exponente tan alto en el trabajo de Youngquist y Randolph (1972) $B^0 \sim N^{7.84}$ es debido al método de determinación de la nucleación en el intervalo de tamaño de micrómetros.

Daudey et al. (1990) encontraron la siguiente relación (Ecuación 2.33) para la nucleación secundaria en un cristalizador CMSMPR para un intervalo de agitación

de 300 a 600 rpm.

$$B^0 = k_n G^{1.2} \Delta c^{1.2} N^{2.5} \mu_4 \quad (2.33)$$

Ellos afirmaron que la fuente principal de la nucleación secundaria es la reproducción superficial en los experimentos por evaporación y por enfriamiento.

Jager et al. (1991), estimaron las cinéticas de nucleación secundaria para el sistema sulfato de amonio-agua en un cristizador continuo evaporativo. Ellos aplicaron cuatro técnicas para la estimación de parámetros y concluyeron que la mejor técnica fue la estimación de parámetros no-lineal tomando en cuenta el tercer o cuarto momento de la distribución.

Chianese et al. (1993), estudiaron el efecto de la nucleación secundaria sobre la DTC en un cristizador batch, el sistema que estudiaron fue K_2SO_4 -agua. Confirmaron que la generación de fragmentos depende de la densidad del magma y de sobresaturación. Ellos incorporaron en su modelo los efectos de la nucleación secundaria debida al desgaste, sin embargo, su modelo no predijo el comportamiento de todos los experimentos.

Heijden et al. (1994), estudiaron un modelo físico para la nucleación secundaria basándose en los mecanismos que ocurren en las micro-estructuras (macro-pasos) presentes en la superficie de los cristales padre como resultado del crecimiento. También, estudiaron la dependencia de la nucleación secundaria de la velocidad de agitación y del contenido de sólidos de manera similar a la propuesta por Ottens y de Jong (1973). Ellos concluyeron que la información reportada en la literatura para diferentes sustancias puede ser interpretada por medio del modelo de reproducción de superficie propuesto.

Tai y Shih (1996), se basaron en el modelo propuesto por Ottens y de Jong (1973), al cual le implementaron los efectos de la sobresaturación interfacial. La sobresaturación interfacial la remplazaron por la velocidad de crecimiento de tal modo que la velocidad de nucleación tomó en cuenta la velocidad de crecimiento y la sobresaturación global. Sin embargo, su modelo no fue soportado por experimentos.

Meadhra et al. (1996), modificaron el modelo de leyes de potencia para cuantificar la nucleación secundaria. El modelo relaciona a la nucleación secundaria con la velocidad de desgaste de los cristales padre. Se incluyen otros dos términos que expresan la distribución formada por los fragmentos desgastados y la eficiencia de supervivencia tomada en cuenta para el porcentaje de fragmentos desgastados que crecen después del paso del desgaste. Ellos concluyen que con esta modificación el modelo concuerda mejor con los datos experimentales que los modelos tradicionales de leyes de potencia para la velocidad de nucleación secundaria. Sus conclusiones fueron soportadas con experimentos para el sistema sulfato de amonio-agua en cristalizadores tipo *DTB* evaporativos.

Después de décadas de métodos con modelos semi-empíricos, Gahn y Mersmann (1999a,b) proporcionaron un método cuantitativo para el modelado de la llamada nucleación secundaria basándose en el conocimiento científico del desgaste y rompimiento. El modelo contempla el cálculo de la cantidad máxima de fragmentos a partir de la energía de impacto.

Neumann et al. (1999), estudiaron el efecto de la velocidad del impulsor sobre la DTC en un cristalizador continuo. Aplicaron el modelo propuesto por Gahn y Mersmann (1999a) en un cristalizador continuo del tipo *DTB* de 1100 y 21 l. Compararon el modelo contra datos experimentales para el sistema sulfato de amonio-agua y concluyeron que los datos experimentales concuerdan con precisión con el modelo, pero hay una discrepancia en estado dinámico y sugieren que es debido a que sólo consideraron la nucleación secundaria y que probablemente los parámetros que usaron en el modelo no eran los óptimos.

Liiri et al. (2002), simularon la nucleación secundaria usando el modelo propuesto por Gahn y Mersmann (1999a) con los balances de población haciendo uso de la dinámica de fluidos computacionales (CFD). Extendieron el modelo al incluir las velocidades tangenciales de las partículas. Sus resultados para la nucleación secundaria mostraron que las colisiones cristal-impulsor fueron la fuente dominante de los núcleos secundarios. Sus resultados simulados concor-

daron con los resultados experimentales reportados para el sistema sulfato de potasio-metanol.

Lieb y Kind (2004), determinaron el comportamiento por desgaste para el sistema sulfato de amonio-agua en un cristizador continuo de circulación forzada. Ellos determinaron los parámetros para el modelo propuesto por Gahn y Mersmann (1999a). El modelo propuesto reprodujo satisfactoriamente la DTC y la sobresaturación en estado estable.

El intervalo de velocidad de agitación cubierta por cualquier investigación es muy estrecho. La velocidad mínima de agitación es fijada por la necesidad de mantener en suspensión todos los cristales y mantener la suspensión mezclada mientras el límite superior es fijado por la formación de vórtices y la entrada de aire. Esto impone un límite en la precisión con la cual el exponente de N puede ser determinado.

La nucleación excesiva es indeseable y debe ser prevenida. Cuando la velocidad de nucleación se incrementa, el tamaño medio de las partículas disminuye. Como esta variable es uno de los parámetros importantes de calidad del producto, controlar la nucleación resulta muy importante en un proceso de cristalización. Como se discutió anteriormente, la nucleación secundaria se origina principalmente por la nucleación de contacto. La nucleación de contacto puede ser reducida al usar materiales suaves para el impulsor y ajustar la velocidad del agitador y si es posible disminuyendo la densidad del magma (Myerson, 2002).

2.4.2 Crecimiento.

Después de la nucleación la siguiente etapa en el proceso de cristalización es el crecimiento de los núcleos por la adición de moléculas de soluto desde la solución sobresaturada. El crecimiento, junto con la nucleación, controlan la distribución final de tamaño de partícula obtenida en el sistema. Además, las condiciones y la velocidad de crecimiento tienen un impacto significativo sobre la pureza del

producto y el hábito del cristal. El entendimiento de la teoría del crecimiento del cristal y las técnicas experimentales para examinar el crecimiento del cristal de la solución son importantes y muy útiles en el desarrollo de procesos de cristalización industrial³.

Al menos dos resistencias contribuyen a la determinación de la cinética de crecimiento: la integración o incorporación de una unidad cristalina (moléculas de soluto) en la superficie de un cristal y el transporte molecular de la unidad del seno de la solución a la cara del cristal. Dependiendo de los coeficientes de velocidad del transporte difusivo y de la integración a la superficie y del nivel de sobresaturación, el proceso será controlado por la difusión, controlado por la integración a la superficie o una combinación de ambas.

En el caso de las sales poco solubles la concentración de la superficie es relativamente alta debido a que el paso de integración es difícil, lo cual hace que el proceso de cristalización sea controlado por la integración a la superficie. En el caso de las sales muy solubles, como el sulfato de amonio, la concentración de la superficie es relativamente baja debido a que el paso de integración es rápido. En tales sistemas la difusión es supuesta a ser la velocidad determinante (Daudey (1987) y Kitamura y Endo (2006))

El fenómeno de la velocidad de crecimiento es más complicado por un fenómeno conocido como dispersión de la velocidad de crecimiento. La dispersión de la velocidad de crecimiento describe la situación en la cual cristales del mismo tamaño crecen a velocidades diferentes, aún cuando las condiciones en el seno del cristizador sean las mismas. También, existe otro fenómeno en donde cristales de diferente tamaño crecen a diferentes velocidades bajo las mismas condiciones de sobresaturación, temperatura e hidrodinámica. Este fenómeno es conocido como crecimiento dependiente del tamaño, el cual puede ser explicado por el hecho de que el tamaño del cristal influencia la hidrodinámica local y así, de este modo cambia la velocidad de difusión, la cual lleva a una diferente velocidad de crecimiento.

³Más detalles de los conceptos básicos y de las técnicas para medir la velocidad de crecimiento pueden ser encontrado en el libro de Myerson (2002)

2.4.3 Aglomeración.

La aglomeración es referida al fenómeno en el cual los cristales que colisionan, se adhieren uno a otro y subsecuentemente crecen como una sola partícula. Este fenómeno es altamente dependiente del nivel de sobresaturación y de la ocurrencia mecánica y de los procesos de la dinámica de fluidos. La aglomeración es un mecanismo importante en el intervalo de sub-micras y en particular para sistemas poco solubles. Para un número de sistemas muy solubles como el sulfato de amonio, este proceso solamente observado temporalmente durante las primeras etapas de cristalización después de la formación de núcleos pequeños en casos donde el nivel de sobresaturación es muy alto (Eek, 1995). Cuando hay suficiente área superficial en el sistema, el proceso de aglomeración puede ser despreciado para propósitos prácticos (para compuestos moderadamente y fácilmente solubles).

2.4.4 Efectos de las impurezas

La influencia de impurezas sobre la nucleación no ha sido entendida del todo y no puede ser predicha claramente. Es bien sabido que una pequeña cantidad de partículas extrañas puede afectar la velocidad de nucleación, la velocidad de crecimiento y la solubilidad de la solución (Rauls et al., 2000). Estas impurezas frenan o aceleran el fenómeno. La cristalización nunca se lleva cabo en un sistema puro. Por lo tanto todos los procesos de cristalización ocurren en presencia de diferentes impurezas. Rauls et al. (2000) estudiaron la influencia de las impurezas sobre las cinéticas de cristalización del sulfato de amonio. Hicieron experimentos en un cristalizador continuo con las impurezas de sulfato de aluminio y pinturas azo amaranto y fucsia. Encontraron que cualquier nivel de impureza presente en el sistema reducía los coeficientes cinéticos para el crecimiento y que se suprimía la nucleación por adsorción sobre la superficie de los cristales. Se encontró también que debido a las impurezas la zona metaestable se vuelve más delgada y a altos niveles de sobresaturación el sistema puede ser inestable ya que se activa la nucleación espontánea y los productos que se forman en estas condiciones tienden a formar partículas extremadamente finas en forma de aguja.

2.5 Sembrado.

El sembrado es frecuentemente empleado para evitar el impacto adverso de la cristalización no controlada sin sembrado, llamada incrustación y las variaciones en el número de núcleos llevando a un producto inconsistente y a una desfavorable DTC con una gran cantidad de finos (Yu et al., 2007). El sembrado es especialmente importante para sistemas en los cuales es difícil nuclear, porque en esos casos, se reduce el tiempo de nucleación lo que en otro caso sería costoso por la cantidad de tiempo empleado. El sembrado es también conocido por asegurar un producto consistente, debido a que los cristales sembrados tienen características específicas y predeterminadas.

En ingeniería de procesos con partículas, el propósito del sembrado es proveer un área superficial inicial para el crecimiento de los cristales y evitar la nucleación tanto como sea posible. La cantidad de semillas, el tamaño de las semillas y el tiempo de sembrado son parámetros cuantitativos importantes para alcanzar ese objetivo. Lung-Somarriba et al. (2004) emplearon un procedimiento para determinar la cantidad y el tamaño de cristales sembrados por lo que tomaron en cuenta el desgaste de los cristales grandes. Ellos propusieron que el tamaño de las semillas debía ser un cuarto más pequeño que el tamaño máximo del producto. Para determinar la cantidad apropiada de semillas para sembrar ellos utilizaron un valor de área superficial crítico obtenido empíricamente. De acuerdo con Meadhra et al. (1996) los cristales de sulfato de amonio comienzan a crecer cuando han alcanzado un tamaño mínimo de 50 micras.

2.6 Control de la DTC.

Los cristalizadores continuos fueron creados para producir grandes cantidades de fertilizantes y comida. Para manufacturar un producto con una calidad constante se espera que el cristalizador sea operado en estado estable. Algunas veces, este estado estable es inestable y con algunos esquemas de control, pequeños disturbios pueden causar oscilaciones sostenidas del tamaño medio de cristal y de otras propiedades.

Para alcanzar una DTC específica se pueden buscar estrategias de control que permitan manipular ciertas variables como por ejemplo el flujo de la corriente de alimentación, la temperatura de alimentación, etc.; ciertamente, la DTC se ve dramáticamente influenciada por la temperatura a la cual el cristalizador es operado, debido a que la temperatura del cristalizador afecta al grado de sobresaturación y las velocidades de nucleación y crecimiento.

Los principales variables que deben ser controladas en el proceso de cristalización son la sobresaturación de la solución, el área superficial del cristal disponible para el crecimiento y la velocidad de nucleación. Estas son afectadas por múltiples variables secundarias, las cuales pueden ser divididas en dos categorías-variables de diseño del equipo y variables dinámicas que afectan a la cristalización (Kramer y Jansens, 2003).

La manipulación de las variables que afectan la temperatura del cristalizador pueden ser usadas para controlar la DTC (Myerson, 2002). Controlar la velocidad de agitación es sin lugar a duda importante ya que ésta variable afecta directamente a las velocidades de nucleación y crecimiento. La manipulación de la velocidad de agitación evita las sobresaturaciones locales y promueve un producto más uniforme (Tadayyon, 1999).

En cristalizadores industriales la manipulación del flujo en la corriente de disolución de finos provee otra forma de controlar la DTC. La destrucción de finos es comúnmente usada en la industria y ha sido usada en muchas investigaciones como variable manipulada para alterar la DTC y reducir las oscilaciones en los cristalizadores continuos (Lei et al. (1971), Randolph et al. (1988)). Los finos son usualmente clasificados usando el asentamiento por gravedad.

Para el proceso de cristalización continua se han realizado investigaciones sobre la solución aproximada del balance de población por diferentes métodos y sobre la estabilidad del sistema. Jerauld et al. (1983) utilizaron el modelo de momentos para resolver el balance de población y así analizar la estabilidad del

modelo isotérmico, Chiu y Christofides (1999) redujeron el balance de población por el método de residuales ponderados y emplearon un controlador no lineal retroalimentado para controlar el modelo propuesto por Jerauld et al. (1983) controlando uno de los momentos.

El control de los procesos continuos de cristalización ha sido un área de investigación activa en las últimas décadas. Eek (1995), estudió la estabilización de un cristizador continuo isotérmico por evaporación a escala piloto usando control óptimo. Él manipuló la velocidad de remoción de finos para controlar la DTC, el sistema que usó en los experimentos fue sulfato de amonio-agua. Él logró estabilizar el sistema, sin embargo no aseguró la robustez del controlador. Chiu y Christofides (2000) utilizaron control no lineal robusto considerando balances de población inciertos para el control de la DTC en un cristizador continuo isotérmico. El-Farra et al. (2001) utilizaron control no lineal con restricciones en la entrada para el modelo propuesto por Jerauld et al. (1983). Bravi y Chianese (2003) utilizaron control neuro-difuso para el proceso batch de cristalización controlando la remoción de finos. En cuanto al trabajo hecho por el grupo de investigación del ITC en el área de procesos con partículas, Zempoaltecatl-Sosa (2006) y Meléndez-González (2005) reportaron el modelo no-isotérmico de cristalización continua usando el método de momentos. Zempoaltecatl-Sosa (2006) y Ochoa-Estopier (2008), utilizaron una técnica de control predictivo conocida como QDMC para un cristizador continuo isotérmico y no isotérmico. Por otra parte, Meléndez-González (2005) y Ocampo-Perez (2007) propusieron el sistema de control no-lineal para el sistema no-isotérmico. Tututi-Avila (2007) y Aguilar-Madera (2008) desarrollaron un algoritmo de control difuso usando desacopladores para controlar el modelo no isotérmico de cristalización. Sin embargo, ninguno de estos últimos esquemas de control fueron probados experimentalmente.

Aún cuando se han implementado satisfactoriamente algunos algoritmos de control, siguen existiendo algunos retos para controlar el proceso de cristalización. Esto es debido a las incertidumbres asociadas con las cinéticas. Parte de la dificultad es que los parámetros cinéticos pueden ser altamente sensitivos a pequeñas concentraciones de químicos contaminantes, lo cual resulta en parámetros

cinéticos que varían con el tiempo. También, muchos cristales son muy frágiles de tal modo que se pueden romper después de formarse o pueden aglomerarse, erosionarse o tener otro efecto superficial difícil de caracterizar. Otra fuente de incerteza en los cristalizadores industriales está asociada con el mezclado. Aunque los modelos de cristalización comúnmente suponen mezclado perfecto, esta suposición es rara vez cierta para un cristizador a escala industrial (Braatz, 2002).

Otro reto en la cristalización está asociado con las limitaciones de los sensores. La concentración de la solución debe ser medida con exactitud para especificar a las cinéticas de nucleación y crecimiento. Así mismo se debe calcular con exactitud la DTC, sin embargo, aún con las técnicas de hoy en día esto sigue siendo un reto. En los siguientes capítulos se aborda brevemente algunas técnicas para la medición de estas variables.

CAPÍTULO 3

Equipo de Cristalización.

En este capítulo se describe el equipo utilizado en las corridas experimentales, se describen todos los elementos necesarios para llevar a cabo el control de la DTC, es decir, tanto el equipo de cristalización necesario para llevar a cabo la operación como el equipo de adquisición de datos y el software utilizado.

3. Equipo de Cristalización.

En la Figura 3.1 se muestra un diagrama del equipo empleado para realizar las pruebas experimentales, las pruebas se llevaron a cabo en el equipo de cristalización Pignat (Unidad Piloto # 9312122).

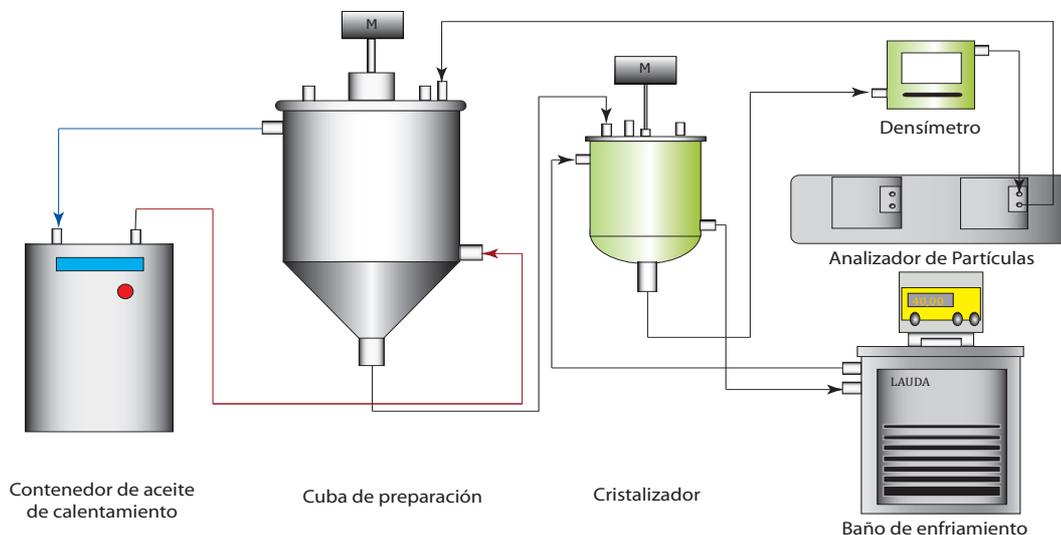


Figura 3.1: Diagrama del equipo de Cristalización.

El cuerpo del cristalizador es cilíndrico con una altura de 16 cm y un diámetro interno de 16 cm. El cristalizador está construido de acero inoxidable y tiene 3 litros de capacidad. El cristalizador cuenta con una chaqueta la cual actúa como intercambiador de calor y por la cual el refrigerante *Kryo 30* (etilenglicol+ agua) es bombeado para calentar o enfriar dependiendo si se quiere que los cristales crezcan o se disuelvan. La velocidad a la cual el cristalizador es enfriado o calentado está controlada con un termostato LAUDA RP1800, en el cual se puede configurar un perfil de enfriamiento/calentamiento. El cristalizador también cuenta con un equipo de agitación Janke & Kunkel modelo RW20DZM que sirve para mantener la solución en suspensión y homogénea el cual maneja un impulsor tipo marina con tres aspas. Una corriente del magma es continuamente removida de la salida del cristalizador por medio de una bomba peristáltica. Esta corriente es enviada al densímetro mPDS 2000, Anton Paar para las mediciones de densidad. La corriente pasa después a través del equipo de medición de difracción láser Mastersizer Malvern para la medición del tamaño de partícula. Y finalmente la solución es enviada a la cuba de preparación, la cuba es de acero inoxidable con una capacidad de 40 l, está provista de una chaqueta de calentamiento por la cual fluye aceite térmico el cual es calentado por medio de resistencias eléctricas en el

equipo de calentamiento.

En la operación continua el cristalizador estará a una temperatura menor que la de la cuba de preparación provocándose así la sobresaturación necesaria para que se lleve a cabo la cristalización por enfriamiento. La temperatura puede ser registrada dentro y fuera del cristalizador por medio de termopares. En la Figura 3.2 se muestra el equipo en donde se llevaron a cabo las pruebas experimentales. De izquierda a derecha se puede observar el tablero de control, la cuba de preparación, el cristalizador y el baño de enfriamiento.



Figura 3.2: Fotografía del equipo de Cristalización.

3.1 Equipo de medición.

3.1.1 Introducción.

La implementación de técnicas de medición en el cristalizador es necesaria debido al deseo de monitorear y controlar el proceso de cristalización para obtener un producto de calidad. Actualmente no existe ningún equipo que pueda monitorear

en forma separada los fenómenos que ocurren en la cristalización. Sin embargo, existen técnicas que son comúnmente encontradas para cuantificar estos procesos: la sobresaturación y la distribución de tamaño de cristal.

3.1.2 Medición de la DTC.

Cuando se trata con mediciones de tamaño de partícula y distribución de tamaños uno se debe dar cuenta que el tamaño de la partícula está fuertemente relacionado a su forma. El tamaño de partícula a ser determinado está siempre basado en la definición de un parámetro de tamaño con dependencias específicas en la forma de la partícula. Por ejemplo, si la partícula es esférica entonces el diámetro o el radio son considerados para medir en forma precisa el tamaño. Para partículas irregulares, no es posible describir su tamaño usando solamente un número. El tamaño de partículas no esféricas es por lo tanto usualmente presentado como un diámetro de esfera equivalente, el cual es asignado sobre la base de longitud, área superficial, volumen o alguna otra propiedad (ej. velocidad de sedimentación). La distribución de tamaño y forma del material cristalino son propiedades físicas importantes del producto final debido a las relaciones que ellas mantienen con otras propiedades de las partículas individuales y del conjunto de partículas. Estas propiedades relacionadas son la superficie específica, la solubilidad, la filtrabilidad, el asentamiento, el endurecimiento etc., o la combinación de éstas.

Por ejemplo, la solubilidad y la velocidad de disolución son mayores para partículas más pequeñas que para las grandes, así un incremento en la superficie específica tiende a disminuir la velocidad de disolución. La velocidad de disolución de producto es un requerimiento de desempeño importante en particular en la industria farmacéutica. Esta velocidad determina si una sustancia introducida al cuerpo de un ser humano es activa o dañina. Uno de los requerimientos del producto es por lo tanto que el material cristalino exhiba una DTC estrecha.

También la cantidad de licor madre adherido a los cristales después de la separación sólido-líquido está directamente relacionada con la superficie específica de los cristales. Los cristales pequeños pueden contener mas licor madre

adherido comparado con los grandes. Después del secado esto puede resultar en un producto menos puro con mayor tendencia al endurecimiento.

La DTC y forma del producto cristalino por lo tanto determinan la calidad y desempeño del producto cristalino final. Ellos también determinan el desempeño y eficiencia de los procesos subsecuentes, filtrado, secado, manejo de los sólidos y almacenamiento.

Con el propósito de lograr la calidad deseada del producto en un proceso de cristalización en términos de composición y/o desempeño, se requiere una instrumentación adecuada capaz de caracterizar la DTC. Hay una gran cantidad de técnicas y equipos comerciales disponibles para medir la DTC. Éstas se extienden desde las técnicas clásicas como el análisis con tamices y la velocidad de sedimentación a contadores ópticos de partículas, difracción y espectroscopía acústica. Algunas revisiones sobre las técnicas de tamaño de partícula han sido dadas por Barth y Flippen (1995), Allen (1997) y Heffels et al. (1998). La mayoría de estos métodos son empleados en forma fuera de línea y sólo unos pocos son factibles para uso en línea o in situ.

La técnica más usada para medir partículas es hoy en día la difracción láser. Esta técnica ha sido usada para mediciones en línea de la DTC en cristalizadores industriales. (ej. Eek (1995); Newmann (2001)) pero al hacerlo, un número de desventajas se vuelve evidente. La más crítica está relacionada al hecho que el uso de esta técnica está restringida a concentraciones de sólido de aproximadamente 1.5 %vol., en cristalizadores industriales la concentración del producto es generalmente un orden de magnitud mayor. Esto requiere dilución del producto para tener una concentración adecuada.

En años recientes un número de técnicas nuevas han sido introducidas que parecen tener la capacidad de medir en suspensiones altamente concentradas (arriba de 70 %wt.) así evitando las desventajas asociadas con la dilución del producto. Algunas de ellas pueden ser operadas en línea o in situ. Estos sistemas están basados en la espectroscopía de atenuación acústica, retro dispersión de rayos láser y escaneo con fibra óptica. Además, sistemas de cámaras in

situ utilizando un algoritmo rápido de análisis de imágenes ha sido también desarrollado para medir y monitorear el tamaño.

3.1.2.1 Difracción de rayos láser.

La espectroscopía de difracción de rayos láser cae dentro de la categoría de los métodos de escaneo de conjuntos, lo cual implica que el tamaño de la distribución es deducida de la interacción entre un conjunto de partículas y la radiación láser incidente. A la fecha, la técnica es probablemente la más utilizada para medir partículas. La razón principal para esto es que puede ser aplicada a varios tipos sistemas con partículas, es rápida, y ofrece un ampliado rango de medición, relativamente precisa y puede ser operada sin calibración.

3.1.2.2 Instrumento de difracción láser.

La Figura 3.3 da una representación esquemática del sistema de difracción de rayos láser. La luz monocromática suministrada por el láser de *Ne-He* es primero expandida antes de pasar a través de un medidor óptico de volumen en el cual un conjunto de partículas es dispersado.

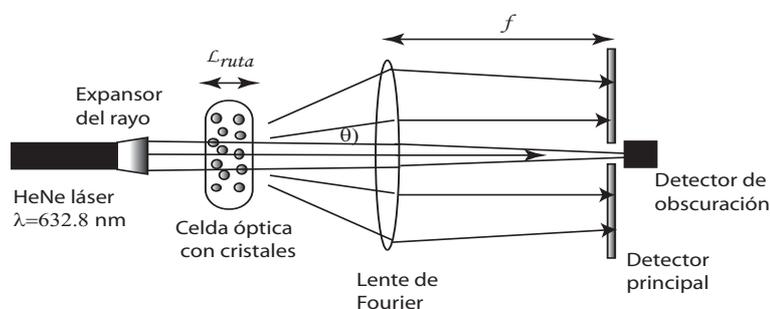


Figura 3.3: Sistema de difracción láser.

El tamaño del volumen medido es fijado por la amplitud del láser incidente y la longitud de la ruta, L_{ruta} , entre las ventanas de la celda óptica. La interacción de la luz incidente y el conjunto de partículas resulta un patrón de dispersión con diferentes intensidades de luz a varios ángulos, θ . En general, mientras más pequeña sea la partícula más amplio es el ángulo de difracción. La lente de la transformada de Fourier hace que colisione la luz dispersada y se enfoque en el detector. Este detector puede consistir de 31 canales, los cuales

están espaciados estrechamente en elementos con foto-diodos semicirculares. La intensidad de la luz grabada en cada elemento es dependiente del tamaño, forma, índice de refracción y homogeneidad de las partículas así como de su orientación dentro del rayo láser. Una lectura consecutiva de los elementos de barrido provee un patrón integrado de intensidad, el cual es digitalizado y después grabado en la computadora. Un elemento central mide la intensidad de luz no dispersada y con un cálculo, provee una medida de la concentración óptica u obscuración. Algunos instrumentos proveen configuraciones geométricas especiales del elemento central con el propósito de automáticamente re-centrar o reenfocar el detector al mover el detector los lentes. La computadora es utilizada para controlar el instrumento y las mediciones, para el almacenamiento de los datos y su manipulación para el cálculo de la distribución de tamaños de partícula.

La interpretación del espectro de dispersión grabado para producir la distribución de tamaño de partícula conlleva dos operaciones. Primero, se requiere un modelo óptico apropiado para saber cómo las partículas dispersan la luz. Segundo, es necesario un procedimiento matemático de deconvolución. Al usar un modelo óptico para calcular los patrones de dispersión por unidad de volumen de partículas en una clase de tamaño seleccionada y el procedimiento matemático de deconvolución, se calcula la distribución en volumen de tamaño de partícula, cuyos patrones de dispersión ajustan mejor con el patrón medido.

3.1.2.3 Especificaciones del equipo de medición.

En esta investigación para efectuar la medición de la DTC se utiliza un equipo Mastersizer S (Malvern Instruments); el cual permite analizar muestras en el intervalo dinámico de 0.05 a 3500 μm . Este equipo utiliza la técnica avanzada del ángulo bajo de dispersión del rayo láser (He - Ne, $\lambda = 0.632 \mu\text{m}$), la cual está basada en la interacción entre una fuente de luz incidente y la partícula sólida.

El mastersizer emplea dos formas de configuración óptica para proveer solamente una especificación. La primera es el bien conocido método óptico, llamado *Óptica convencional de Fourier*. El segundo es llamado *Óptica inversa de Fourier*, usado para permitir que el intervalo de medición sea extendido hasta 0.05

mm.

El sistema de medición de Malvern está equipado con un lente de Fourier teniendo la distancia focal f de 300 y 1000 mm. El dominio de medición y el número de tamaño de clase usado para discretizar el dominio de tamaño es 0.05 a 3000 micras y más de 100 clases de tamaño, respectivamente. Cada medición consiste de 2000 barridos con un retardo de lectura de aproximadamente 10 milisegundos. Antes de cada medición, la medición de un blanco (500 barridos) del licor madre libre de cristales es llevado a cabo. El mastersizer en una exactitud de $\pm 2\%$ del diámetro medio en base volumen.

Es importante mencionar que para un buen funcionamiento del instrumento de medición es necesario un flujo mínimo de 12 ml/s. El flujo máximo permisible para que no exista destrucción de cristales con las bombas peristálticas desde 20 ml/s.

3.1.3 Medición de la sobresaturación.

Las propiedades de las partículas cristalinas están determinadas en el curso de su proceso de formación como resultado de la interacción compleja de las cinéticas de cristalización (nucleación, crecimiento, disolución, etc.), propiedades de la suspensión (ej. viscosidad, contenido de impurezas) y las condiciones hidrodinámicas (segregación, patrón de flujo etc.) experimentada por los cristales durante su estancia en el cristalizador. La propiedad más importante del sistema, así como la calidad del producto, es la fuerza impulsora de los procesos cinéticos de crecimiento, nucleación, etc., la cual es la sobresaturación.

En el cristalizador continuo no isotérmico por ejemplo, la sobresaturación es generada debido al enfriamiento. En este tipo de cristalizador, los patrones cíclicos de sobresaturación ocurren. La más alta sobresaturación ocurre en los límites de la zona metaestable y empieza a disminuir cuando es alcanzada la zona inestable así como cuando hay salida de material.

La velocidad con la cual la sobresaturación es generada está directamente

acoplada con la velocidad de enfriamiento por lo que está disponible para ser monitoreada y controlada. Por otra parte, los procesos locales tales como la nucleación secundaria y crecimiento gobiernan la velocidad de reducción y la distribución espacial de la sobresaturación. Además, acciones como el mezclado del fluido tienden a incrementar las diferencias locales. Cuando la nucleación secundaria se lleva a cabo, la disipación local de energía se presenta en la vecindad del impulsor. La disipación de energía local es decisiva para la formación de los fragmentos desgastados y el nivel de sobresaturación para el crecimiento de fragmentos desgastados (Mersmann, 1996).

Considerando la complejidad de la interacción de las cinéticas, hidrodinámica y las propiedades del sistema, el surgimiento de las dificultades para cuantificar estas interacciones con respecto a la calidad del producto deseado y la influencia de la sobresaturación, parece inevitable monitorear y controlar los niveles de sobresaturación a un nivel óptimo de este proceso. En el alcance de esta tesis la sobresaturación es monitoreada y controlada indirectamente al controlar la temperatura de la solución dentro del cristalizador.

3.1.3.1 Técnicas para medir la sobresaturación.

En general, las técnicas para medir la sobresaturación están basadas en el análisis directo ej. evaporación o secado o en determinaciones directas de alguna propiedad del sistema. Las propiedades frecuentemente elegidas para medir son la conductividad eléctrica, el índice de refracción, la densidad o la velocidad del sonido en la solución y la viscosidad de la solución.

La dificultad principal al usar cualquiera de estas técnicas es el obtener y mantener una muestra que refleje la composición de la solución en el cristalizador. Debido a que la mayoría de las técnicas requieren la separación de la solución saturada/sobresaturada de las partículas de soluto antes del análisis, las técnicas de separación como la filtración de la sedimentación (centrífuga) han sido empleadas. Como resultado, el paso de separación y transportación ha sido llevado a cabo con especial cuidado para mantener la composición de la muestra y para evitar la adsorción del soluto en cualquiera de las muestras y del equipo. Otra

dificultad surge por el hecho que la dependencia de la propiedad de la solución, que debe ser utilizada para las mediciones de la sobresaturación, en la concentración de soluto es una función fuerte del material en consideración. Por tanto, la exactitud de la medición está directamente relacionada a esta dependencia.

La complejidad de procurar una muestra la cual refleje la composición de la solución y la dependencia de las propiedades de la solución medida sobre el material usado, son las razones principales del porqué no hay ningún dispositivo para la medición de la sobresaturación disponible comercialmente, aún. Consecuentemente, las técnicas propuestas en la literatura han sido evaluadas para cada aplicación.

Entre las técnicas actualmente disponibles (conductivimetría, refractrometría, espectroscopía de infrarrojo, ultrasonido) la medición de la densidad es probablemente la técnica más precisa y más usada encontrada en la literatura (Newmann, 2001). El uso exitoso (principalmente para aplicaciones batch por enfriamiento) es reportado por varios autores por ejemplo Gutwald y Mersmann (1990), Tadayyon et al. (2002) y Hojjati y Rohani (2005). En la mayoría de estas aplicaciones fue utilizado un densímetro del tipo oscilador. El sensor de medición considerado en este trabajo es un densímetro del tipo oscilador (mPDS 2000), el cual tiene un intervalo de medición de 0 a 3 g/cm^3 con una reproducibilidad de $5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ (Fabricante). La ventaja de esta técnica es que puede ser utilizada en línea.

El densímetro mPDS 2000 trabaja de acuerdo a la técnica del tubo en U oscilante. El tubo en forma de U está hecho de Hastelloy™. El tubo es excitado a una oscilación continua a su frecuencia natural por medio de un sistema de excitación electromagnética. Por medio de la frecuencia de oscilación es obtenida la densidad de la muestra que fluye por el tubo. El periodo de oscilación y la temperatura de la muestra se envían a una unidad de evaluación.

3.1.3.2 Correlaciones para estimar la concentración de la solución.

Las siguiente correlación fue propuesta por Enríquez-Torres (2005) para calcular la concentración de la solución en la zona insaturada.

$$C = -5.9107 + 1.9811 \times 10^{-3}T + 5.3275\rho \quad (3.1)$$

Donde T esta en $^{\circ}C$, ρ en g/cm^3 y es válida en $15 \leq T \leq 60$.

Tadayyon et al. (2002) propusieron la siguiente correlación:

$$C = \frac{k_1\rho [1 + \alpha_1 (T - 273)] + 1}{k_2\rho [1 + \alpha_2 (T - 273)] - 1} \quad (3.2)$$

Donde k_1 , α_1 , k_2 y α_2 son estimados como -0.9599, 1.9343e-4, 0.5858, 5.4613e-4, respectivamente, T esta en $^{\circ}K$ y ρ en kg/m^3 . Se obtuvo un valor de R^2 arriba del 99%. Ambas ecuaciones (3.1, 3.2) dan resultados muy similares.

3.1.3.3 Correlación de flujo en bombas las peristálticas.

Hay dos bombas peristálticas instaladas físicamente en el equipo, la bomba que envía el flujo hacia la cuba de preparación (Bomba 1) y la bomba que transporta el flujo de la cuba hacia el cristalizador (Bomba 2). Para regular el flujo de las bombas se cuenta con unas perillas con graduación numérica del 0-10; sin embargo, si se colocan ambas bombas a una misma graduación o nivel presentan flujos diferentes (el flujo de la bomba 2 es mayor al flujo de la bomba 1). Por tal motivo fue necesario hacer una curva que representara el nivel de la bomba en función del flujo; lo anterior se realizó para ambas bombas, esto se hizo con el fin de conocer qué valor de graduación debería tener la bomba de alimentación al cristalizador y la bomba con el flujo de salida para conseguir un mismo flujo. Las curvas para las bombas se realizaron utilizando agua desionizada.

Las Figuras 3.4 y 3.5 muestran las gráficas de nivel contra el flujo para las bombas 1 y 2.

La Ecuación 3.3 representa la relación del nivel en función del flujo y para esta ecuación se obtuvo un coeficiente de correlación $R = 0.9932$.

$$Nivel = 2.117 \times 10^{-4}q^4 - 0.00799q^3 + 0.08388q^2 + 0.126q + 0.5292 \quad (3.3)$$

La Ecuación 3.4 representa el nivel en función del flujo y para esta ecuación se obtuvo un coeficiente de correlación $R = 0.9913$.

$$Nivel = 2.974 \times 10^{-5}q^4 - 0.001566q^3 + 0.01211q^2 + 0.5796q - 3.687 \quad (3.4)$$

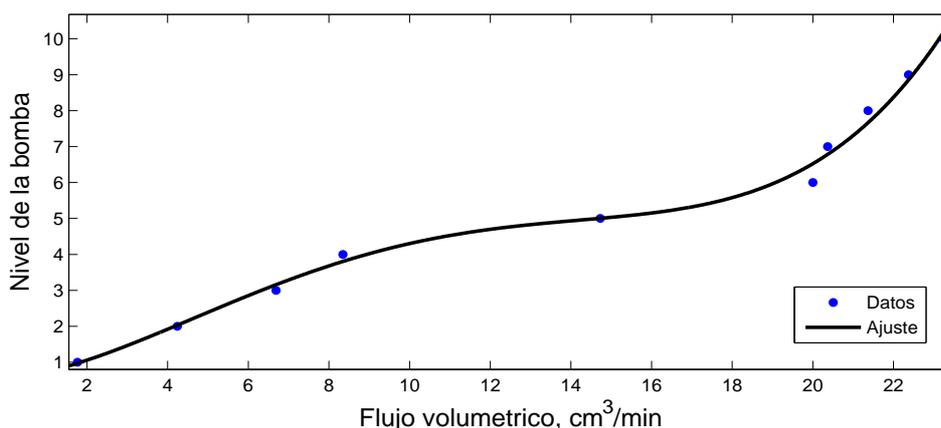


Figura 3.4: Nivel vs flujo de la bomba 1 (cristalizador a cuba de preparación).

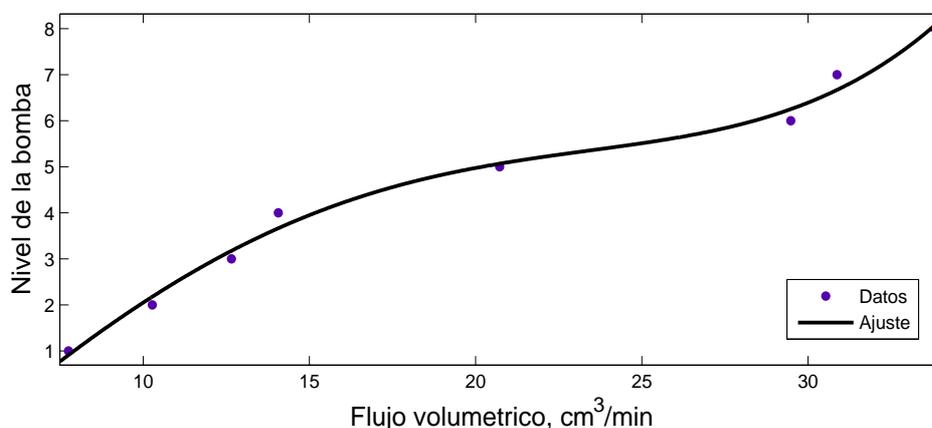


Figura 3.5: Nivel vs flujo de la bomba 2 (cuba de preparación a cristalizador).

3.1.4 Coeficiente Global de transferencia

Para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa, se puede aplicar la Ecuación 3.5 descrita por Perry et al. (1997) con todas sus consideraciones o también podemos obtener un modelo a partir de un balance de energía y utilizando la transformada de Laplace. Por lo tanto es necesario medir la temperatura dentro del cristalizador así como la de la camisa, por lo que se utilizaron dos termopares tipo J.

$$\ln \left(\frac{T - T_j}{T_0 - T_{j0}} \right) = -\frac{t}{\tau} \quad (3.5)$$

donde $\tau = \frac{V\rho C_p}{UA}$

Partiendo de un balance de energía para el cristalizador representado por la

Ecuación 3.6.

$$V\rho C_p \frac{dT}{dt} = UA (T_j - T) \quad (3.6)$$

o tambien:

$$\tau \frac{dT}{dt} + T = T_j \quad (3.7)$$

aplicando la transformada de Laplace obtenemos

$$T(s) = \frac{1}{(\tau s + 1)} T_j(s) \quad (3.8)$$

Si consideramos un cambio escalón en la temperatura de la chaqueta de 40°C a 20°C ; el modelo será válido siempre y cuando la temperatura de la chaqueta permanezca constante y en este caso eso es posible ya que el equipo de enfriamiento cuenta con un controlador PID integrado, el cual hace que la temperatura a pesar de ganar calor permanece prácticamente constante e igual a 20°C . El equipo de enfriamiento se operó con el nivel máximo de la bomba (flujo máximo). Se obtuvo el modelo representado por la Ecuación 3.9.

$$T(t) = 19.97961e^{-t/\tau} + 20.94292 \quad (3.9)$$

La Figura 3.6 muestra los datos experimentales y el ajuste del modelo.

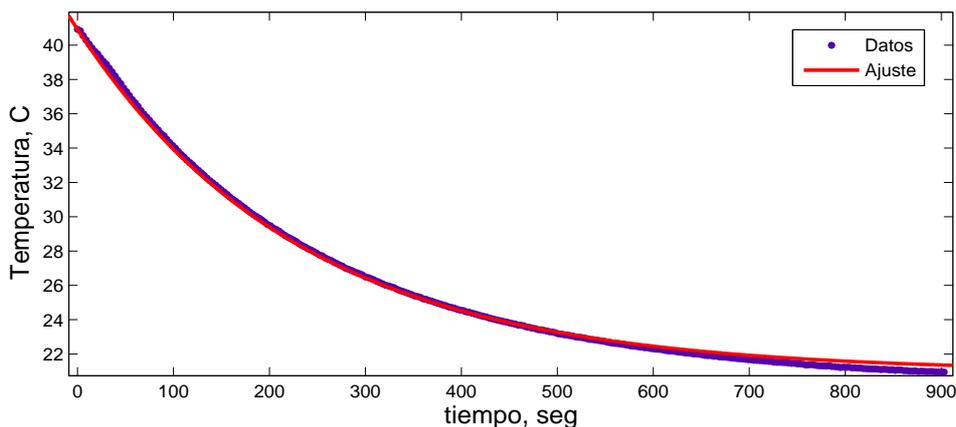


Figura 3.6: Temperatura vs. tiempo para el ajuste de U

El ajuste se realizó utilizando la herramienta cftool de Matlab, la constante de tiempo obtenida fue $\tau = 232.4 \text{ seg}$. Para el experimento fueron utilizados 2 l de agua, por lo que el valor del coeficiente global por el área de transferencia es $UA =$

516.33 cal/ min^o C. El ajuste anterior presenta un coeficiente de determinación $R^2 = 0.9984$.

3.2 Adquisición de datos y programas desarrollados.

Se adquirió un sistema de adquisición de datos Compact Daq 9401 (National Instruments) el cual opera con diferentes módulos para cada tipo de señal y aplicación. El software que se utilizó para el procesamiento de las señales fue Labview® y Labview Signal Express® en donde este último tiene la ventaja de hacer mediciones directas sin necesidad de programar. La Figura 3.7 muestra el chasis y los módulos para la adquisición de datos.



Figura 3.7: Chasis Compact Daq y módulos para la adquisición de datos.

3.2.1 Adquisición de Datos (DAQ).

Cuando se trabaja con un equipo electrónico se requiere una etapa de acondicionamiento que adecúe la señal a niveles compatibles con el elemento que hace la transformación a señal digital. El elemento que hace dicha transformación es la tarjeta o módulo de Adquisición de Datos. Una vez que las señales eléctricas se transformaron en digitales, se envían a través del bus de datos dentro de la memoria de la PC, se las puede procesar con un programa de aplicación adecuado al uso que el usuario desea, archivarlas en disco duro, graficarlas en pantalla, imprimirlas, etc.

3.2.2 Correlación corriente-velocidad de agitación.

Fueron conectados los cables de la caja de control del variador de revoluciones al modulo NI-9265 el cual puede producir señales analógicas de corriente en el intervalo 0 a 20 mA. Las diferentes señales de corriente harán que cambie la velocidad de agitación (0 a 920 rpm) del cristizador. Como muestra la Figura 3.8 se generó una señal de 6.7 mA la cual fue enviada al variador de revoluciones y la respuesta fue de 198 rpm. Así, se cambiaron los valores de corriente hasta obtener un perfil de corriente contra rpm. Cabe señalar que se designó el valor de 200 rpm como mínimo para que se mantengan los cristales en suspensión.

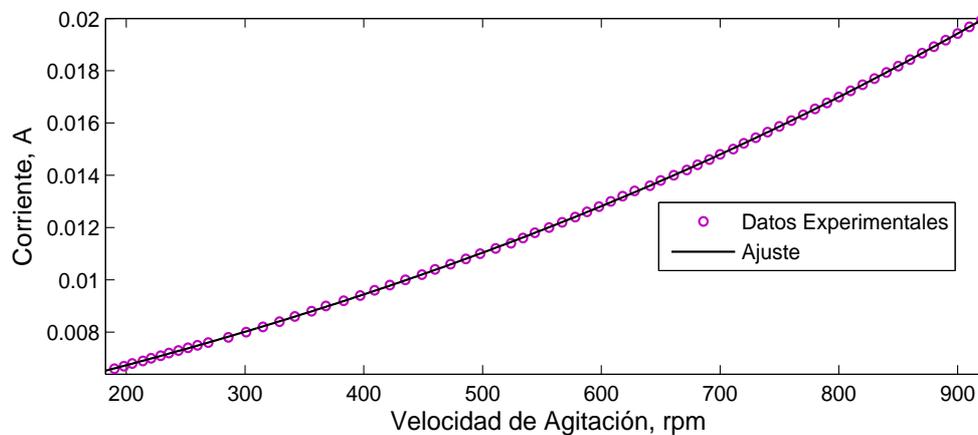


Figura 3.8: Perfil de la corriente enviada vs. velocidad de agitación.

La relación que representa a la velocidad de agitación en función de la corriente está representada por la Ecuación 3.10.

$$A = 2.682 \times 10^{-12} N^3 + 5.156 \times 10^{-9} N^2 + 9.685 \times 10^{-6} N + 0.004574 \quad (3.10)$$

Válida para un intervalo de agitación $200 \leq N \leq 920$. Para esta relación se obtuvo $R^2 = 0.9999$.

3.2.3 Sensor de Flujo.

El sensor de flujo usa una turbina rotatoria con un sensor magnético de efecto Hall para generar pulsos electrónicos proporcionales al flujo de fluido que pasa por su interior. Estos sensores de bajo flujo para tubos de 3/8" a 1", generan una onda cuadrada que puede ser enviada a hacia un display o computadora para

3. Equipo de Cristalización. 3.2 Adquisición de datos y programas desarrollados.

su medición y análisis. El sensor trabaja en un intervalo de 0.2 a 10 galones por minuto a una temperatura máxima de 200 F y una presión máxima de 500 psi. El sensor tiene una precisión de $\pm 1\%$ en toda su escala. Este sensor posee tres cables dos de ellos son para la alimentación de energía del sensor y el tercer alambre es la señal cuadrada que se genera. El sensor puede funcionar correctamente si existe una diferencia de potencial de entre 6V y 24V.

Del sensor de flujo y los tres cables que tiene uno de ellos se conectó a 12V, el otro a tierra y el tercero fue el que genera la onda cuadrada como se muestra en la Figura 3.9.

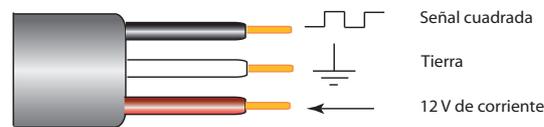


Figura 3.9: Cables del sensor de flujo.

Con la ayuda de personal de ingeniería electrónica se realizó un circuito electrónico el cual amplifica la señal generada por el sensor y la emite sin ruido. La señal digital fue leída por el modulo NI-9401 y finalmente transformada a flujo por un instrumento virtual generado con el software Labview. Se tomó en cuenta la relación proporcionada por el fabricante en la cual la señal emite 155 pulsos/galón.

Fue generada una señal analógica para ser enviada al módulo NI-9265, la señal generada acciona el motor de la electroválvula. Las diferentes señales de corriente harán que cambie el flujo de refrigerante (0 a $10,000\text{cm}^3/\text{min}$) a través del cristizador. Se designó el valor de $500\text{cm}^3/\text{min}$ como mínimo para que la bomba del baño de enfriamiento LAUDA no tenga problemas debidos a la obstrucción por el flujo. La Figura 3.10 muestra la relación entre la corriente y el flujo de refrigerante que pasa a través del cristizador.

La relación que representa al flujo de refrigerante en función de la corriente está representada por la Ecuación 3.11.

$$A = 3.651 \times 10^{-22}q_w^5 - 6.945 \times 10^{-18}q_w^4 + 4.937 \times 10^{-14}q_w^3 - 1.901 \times 10^{-10}q_w^2 + 9.195 \times 10^{-7}q_w + 0.006356 \quad (3.11)$$

Válida para un intervalo de flujo de refrigerante $500 \leq q_w \leq 10000$. Para esta relación se obtuvo $R^2 = 0.9996$.

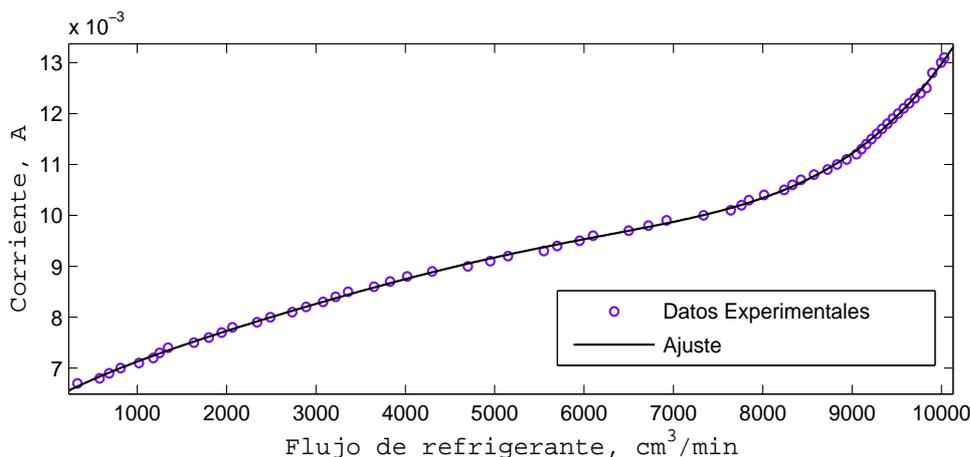


Figura 3.10: Perfil de la corriente enviada vs. Flujo de refrigerante.

3.2.4 DDE-Link (Intercambio dinámico de datos)

Para la adquisición de datos de tamaño medio de los cristal fue necesario generar un instrumento virtual (VI) en Labview. El instrumento virtual se enlaza con el de software del Mastersizer por medio equipo del equipo adquisición datos, generando entre ellos un enlace para el intercambio dinámico de datos.

El DDE-Link es un protocolo de comunicaciones con el cual uno se puede comunicar con múltiples aplicaciones en la misma computadora. En las comunicaciones TCP/IP, las aplicaciones abren una línea de comunicación y después transfieren la fila de datos. Con DDE, las aplicaciones se mandan mensajes entre ellos para intercambiar información. Por ejemplo, un simple mensaje es enviar un comando a otra aplicación. Otros mensajes se encargan de transferir datos y referenciar los datos por nombre.

Todas las aplicaciones que se comunican a través de DDE deben estar corriendo y todas deben enviar a Windows la dirección de su función callback antes de que la comunicación DDE pueda iniciar. Windows llama a la función cuando uno envía un mensaje DDE a la aplicación. Un cliente DDE inicia una conversación con otra aplicación, un servidor DDE, al enviar un mensaje de conexión. Después de establecer una conexión, el cliente puede enviar comandos al servidor y cambiar o pedir el valor del dato que maneja el servidor.

3.2.4.1 Usando Labview como un cliente DDE.

Al configurar Labview como un cliente DDE, se pueden desarrollar las siguientes tareas: a) pedir artículos desde una aplicación usando el comando de petición de datos; b) pedir a la aplicación que envíe a Labview un valor cuando éste cambie usando el comando de notificación de datos; c) enviar un comando de cadena de caracteres a la aplicación diciéndole que se ejecute.

Un cliente puede pedir datos de un servidor usando un comando de petición de datos o usando un comando de notificación de datos. Cuando se completa la conversación DDE, el cliente envía un mensaje al servidor para cerrar la conversación.

3.2.4.2 Servicio, tópicos y artículos de datos para la comunicación DDE.

Con TCP/IP, se identifica el proceso con el cual uno se quiere comunicar con su dirección en la computadora y el número del puerto. Con DDE, se identifica la aplicación con la que se quiere comunicar referenciando el nombre del servicio y tópicos. Cada servidor toma su nombre de servicio y tópicos. Un servidor generalmente usa su nombre de aplicación para el servicio, pero no necesariamente. El servidor ofrece muchos tópicos para que los puedan usar otras aplicaciones. Con el Mastersizer, por ejemplo, el tópicos es *prog*, el servicio es *Malvern Sizer* y el tópicos es *data*. En la Figura 3.11 se muestra el Vi generado en labview para el intercambio dinámico de datos.

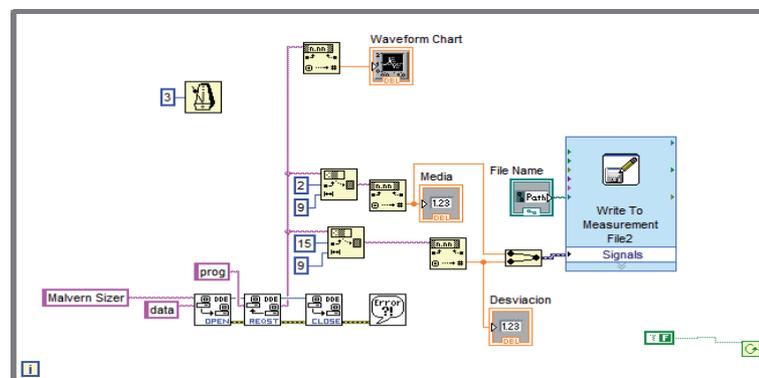


Figura 3.11: Instrumento virtual para el intercambio de datos del Mastersizer.

CAPÍTULO 4

Modelo dinámico del cristalizador.

El modelado físico de los procesos con partículas y estudio experimental ha sido sujeto a una extensa investigación desde la mitad del siglo pasado. Son áreas de investigación fértiles y de gran importancia en una gran variedad de industrias por ejemplo en la industria farmacéutica, de minerales, de alimentos y petroquímica. Varios fenómenos que envuelven a los procesos con partículas no están claros aún y para poder desarrollar productos, minimizar los desechos y controlar la calidad se requiere un buen entendimiento de los mecanismos que ocurren en estos procesos.

En este capítulo se muestra el modelo dinámico de la cristalización no-isotérmica, así como el modelo adimensionalizado, el desarrollo de la interface hecha para el control experimental y el diseño de los controladores para el control del equipo experimental.

4.1 Introducción

Las plantas con cristalizadores están diseñadas y subsecuentemente operadas para satisfacer los requerimientos de calidad y la velocidad de producción deseada. En el caso de los cristalizadores operados en continuo los ajustes en las condiciones de operación frecuentemente causan un offset en la calidad del producto. Bajo ciertas circunstancias esto puede llevar a un comportamiento inestable permanente del cristalizador. Este comportamiento dinámico de la calidad del producto puede resultar en pérdidas de producto parciales o totales, sobrecargas en las siguientes etapas de la cristalización, una gran incrustación en los equipos, endurecimiento, formación de polvos etc. otras causas adicionales que causan la dinámica en el cristalizador son los disturbios tales como las fluctuaciones en la temperatura/presión, etc.

Con el propósito de reducir y/o evitar estas influencias negativas en la operación del cristalizador y calidad del producto se requiere un modelo del proceso de cristalización. Una de las características que debe tener este modelo es la capacidad de predecir la respuesta del sistema e indicar que variable del sistema debe ser manipulada para mantener la operación estable. Así, la capacidad de la simulación dinámica es un prerrequisito. Un paso esencial en el desarrollo del proceso es la validación del modelo sobre la base de datos dinámicos experimentales.

4.2 Modelado

El modelado detallado del cristalizador continuo requiere del conocimiento del comportamiento microscópico así como del macroscópico. A escala microscópica, fenómenos tales como la nucleación, crecimiento y desgaste de los cristales a causa de las colisiones cristal-agitador tienen que ser investigados y modelados en forma cuantitativa (Gerstlauer et al., 2002). A escala macroscópica, los submodelos para el fenómeno microscópico tienen que ser integrados dentro de un modelo para la operación unitaria global.

El modelo matemático del cristalizador continuo no-isotérmico consiste del

balance de población para los cristales reducido por el método de momentos, del balance de materia para el soluto, de los balances de energía del cristalizador y la chaqueta y de las ecuaciones que describen la variación de la concentración de saturación de equilibrio.

4.2.1 Balance de población

El balance de población¹ puede ser expresado como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{d(\log V)}{dt} = B - D - \sum_k \frac{Q_k n_k}{V} \quad (4.1)$$

donde el término $\partial n / \partial t$ da el cambio en el número de densidad con respecto al tiempo en un cristalizador batch y tiene el valor de cero en un equipo operado en continuo en estado estable. El término $\partial(Gn) / \partial L$ 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 $n (d(\log V) / dt)$ 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 cristalizador es $\sum_k (n_k Q_k / V)$.

4.2.2 Modelos cinéticos

En la literatura han aparecido diferentes modelos para calcular los efectos de la nucleación y del crecimiento del sistema sulfato de amonio/agua [Daudey (1987), Daudey et al. (1990), Eek (1995), Tadayyon et al. (2002), entre otras]. Se seleccionó la expresión reportada por Salcedo-Estrada (2000) modificada, la cual describe la nucleación para el sulfato de amonio dentro de la zona metaestable.

$$B = k_b \Delta c^b M_T^o N_r^p \quad (4.2)$$

donde B es la nucleación, k_b es la constante de la velocidad de nucleación, $\Delta c = (C - C_s)$ es la sobresaturación, M_T es la masa total de los cristales, N_r es la

¹La deducción del balance de población ya ha sido reportada por Randolph y Larson (1971a)

velocidad de agitación, b , o y p son exponentes del modelo.

La siguiente expresión reportada por Salcedo-Estrada (2000) describe el crecimiento para el sulfato de amonio dentro de la zona metaestable y es usada en el modelo no isotérmico.

$$G = k_g \Delta c^g N_r^h \quad (4.3)$$

donde G es el crecimiento, k_g es la constante de la velocidad de crecimiento, $\Delta c = (C - C_s)$ es la sobresaturación, N_r es la velocidad de agitación, g y h son exponentes del modelo.

4.2.3 Balance de materia

El balance de masa para el soluto en la fase continua está dado por la Ecuación 4.4,

$$\frac{dM_s}{dt} = \frac{d(V_L C)}{dt} = - \sum_k \epsilon_k q_k C_k - R \quad (4.4)$$

donde M_s es la masa del soluto disuelto en el solvente, t es el tiempo, V_L es el volumen de la solución libre de sólidos, C es la concentración del soluto, q es el flujo volumétrico, R expresa la velocidad global de transferencia de masa del soluto de la solución a los cristales, k representa las entradas y salidas del sistema y finalmente ϵ está definido por la Ecuación 4.5, expresa la relación del volumen libre de sólidos y el volumen total de la solución, es decir, la fracción libre de sólidos.

$$\epsilon = \frac{V_L}{V} = 1 - \int_0^\infty L^3 k_v n(L, t) dL \quad (4.5)$$

donde V_L es el volumen de la solución libre de sólidos, V es el volumen total de la solución, L es el tamaño de los cristales, k_v es un factor de forma de volumen y n es la densidad de población.

4.2.4 Balance de energía para el cristalizador

El balance de energía está dado por la siguiente expresión:

$$\frac{dE}{dt} = (e + Pv)(\rho q)_e - (e + Pv)(\rho q)_s - H_{ext} \quad (4.6)$$

donde E es la energía total del volumen de control, t es el tiempo, e es la energía total por unidad de masa, P es la presión de la corriente, v es el volumen específico, ρ es la densidad de la corriente, q es el flujo volumétrico de la corriente, H_{ext} es el calor neto removido (incorporando efectos del sistema de enfriamiento, evaporación, pérdidas a los alrededores y entradas de energía por mezclado), y los subíndices e y s denotan la entrada y salida al volumen de control respectivamente.

Las ecuaciones 4.4 y 4.6 se utilizan para describir el proceso de cristalización no isotérmico en operaciones por lotes o continuas.

4.3 Reducción del Balance de población

La naturaleza distribuida del balance de población ha motivado a una extensiva búsqueda de soluciones, en donde para cada caso se hacen consideraciones y aproximaciones, que muchas veces se traducen en pérdida de precisión, pero en una ganancia desde el punto de vista del esfuerzo computacional. A continuación se presentan algunos métodos normalmente usados para la solución del balance de población:

- Método de residuales ponderados.
- Método seccional.
- Métodos de discretización como, diferencias finitas, líneas, elemento y volumen finito.
- Método de momentos.

El método de momentos ha probado ser bueno en el modelado de cristalizadores [Chiu y Christofides (1999), Ulbert y Lakatos (2007)], además tiene la ventaja de ser sencillo y de generar solo un conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias, por lo cual es el método que utilizaremos para la descripción del sistema.

4.4 Sembrado.

El sembrado con una distribución angosta de cristales previene la nucleación espontánea y resulta en una mejor DTC. El sembrado es frecuentemente manual. El tiempo de adición de los cristales sembrados es muy crítico y se lleva a cabo cuando no existe nucleación espontánea. Sin embargo, se puede considerar que la corriente de entrada contiene cristales. Considerando una corriente de semillas del mismo tamaño se puede utilizar la Ecuación 4.7 (Youngquist y Randolph, 1972):

$$\begin{aligned}\mu_0^e &= \frac{M_s}{\rho_c k_V L^3 V} \\ \mu_i^e &= \mu_{i-1} L \quad \forall 1 \leq i \leq 5\end{aligned}\quad (4.7)$$

Donde M_s es la masa de semillas alimentadas y V es el volumen de la suspensión. Por otra parte si se considera que los cristales sembrados no son todos del mismo tamaño, sino que más bien es una distribución se puede utilizar solo la primera Ecuación de 4.7 para calcular el primer momento de sembrado y para los demás tomar en cuenta las ecuaciones presentadas por Briesen (2006) (Ecuación 4.8), en las cuales se debe definir la media y la desviación estándar de la distribución.

$$\begin{aligned}\mu_0^e &= a, \\ \mu_1^e &= a\bar{\mu}, \\ \mu_2^e &= a(\bar{\mu}^2 + \sigma^2), \\ \mu_3^e &= a(3\bar{\mu}\sigma^2 + \bar{\mu}^3), \\ \mu_4^e &= a(\bar{\mu}^4 + 6\bar{\mu}^2\sigma^2 + 3\sigma^4), \\ \mu_5^e &= a(\bar{\mu}^5 + 10\bar{\mu}^3\sigma^2 + 15\bar{\mu}\sigma^4) \dots\end{aligned}\quad (4.8)$$

4.5 Modelo no isotérmico

Además de las suposiciones de la Subsección 4.2.1 se consideran las siguientes:

1. La fisión y fusión son despreciables y
2. Existe alimentación de semillas al sistema. Debido a que se considera *sembrado*, el modelo a utilizar sólo considera los efectos en la zona metaestable.

4.5.1 Zonas metaestable e inestable

La delimitación de estas zonas es de vital importancia, ya que los efectos determinantes en cada una de ellas son distintos. Mientras que en la zona metaestable el efecto del crecimiento es muy marcado y la nucleación es ínfima, en la zona lábil la nucleación domina de manera contundente. Como ya se vió en el Capítulo 2, en la región metaestable solo existe cristalización si está presente algún tipo de interfase, ya sea del mismo material o ajeno a éste, y en la región inestable la cristalización se da de manera espontánea. Basándonos en esto podemos hacer uso del sembrado de partículas de la misma especie, en éste caso de sulfato de amonio.

La Figura 4.1 es reportada por Lugo (2005) y proporciona los límites de la zona metaestable para el sulfato de amonio.

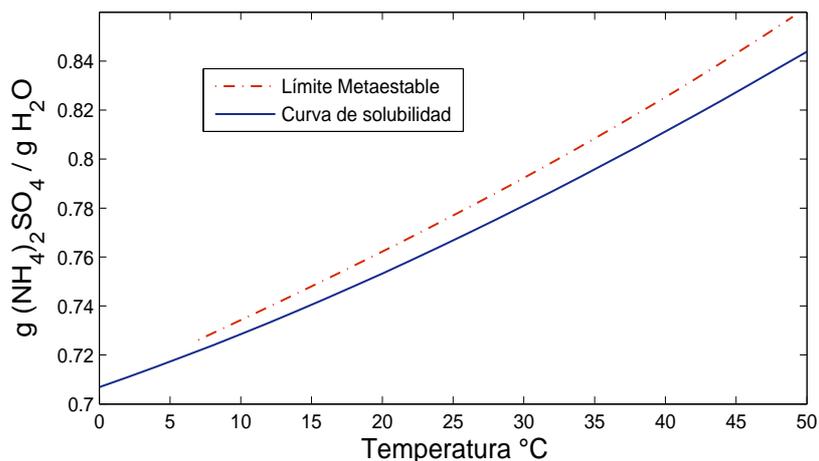


Figura 4.1: Límites de la zona metaestable

Las correlaciones empíricas en función de la temperatura en °C, que proporcionan el límite de la zona metaestable y la región de saturación son:

$$C = 1.3179 \times 10^{-7} T^3 + 2.6136 \times 10^{-6} T^2 + 2.6280 \times 10^{-3} T + 0.70758 \quad (4.9)$$

$$C_{sat} = 1.052 \times 10^{-5} T^2 + 2.236 \times 10^{-3} T + 0.7055 \quad (4.10)$$

donde C es la concentración en el límite metaestable y C_s es la concentración de saturación (Perry et al., 1997), ambas tienen unidades de g/cm^3 . Estas correlaciones son muy importantes, debido a que es necesario saber si el sistema está dentro o fuera de la zona metaestable y así poder controlar el sistema.

4.5.2 Modelo reducido para la zona metaestable y zona lábil.

El modelo cinético propuesto por Salcedo-Estrada (2000), LISE, describe el proceso de cristalización del sulfato de amonio dentro de la zona metaestable. Una vez sustituida la cinética de nucleación (Ecuación 4.2) y crecimiento (Ecuación 4.3) en el balance de población (Ecuación 4.1) éste es resuelto por el método de momentos. Sustituyendo la funcionalidad de R en el balance de materia (Ecuación 4.4), desarrollando el balance de energía (Ecuación 4.6) e incluyendo el balance de energía para la chaqueta del cristalizador, se obtiene el siguiente conjunto de ODE's²:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\mu_0}{dt} &= \frac{\mu_0^e - \mu_0}{\tau} + B \\
 \frac{d\mu_i}{dt} &= \frac{\mu_i^e - \mu_i}{\tau} + G_i \quad i = 1 \dots 4 \\
 \frac{dC}{dt} &= \frac{(\varepsilon C)_0 - C + \mu_3^e C - k_v G_3 \tau (\rho_c - C)}{\tau (1 - k_v \mu_3)} \\
 \frac{dT}{dt} &= \frac{\rho_a q_a C_p (T_0 - T) - \Delta H_c \rho_c k_v V G_3 - UA (T - T_j)}{\rho V C_p} \\
 \frac{dT_j}{dt} &= \frac{\rho_a q_a C_{pa} (T_{j0} - T_j) + UA (T - T_j) - (UA)_\infty (T_j - T_\infty)}{\rho_a V_j C_{pa}}
 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Donde:

$$B = \begin{cases} k_b \Delta c^b M_T^0 N_r^p & \text{zona metaestable} \\ k_b \Delta c^b N_r^p e^{-\frac{E_b}{RT}} & \text{zona lábil} \end{cases} \quad y \quad G_i = \begin{cases} ik_g \Delta c^g N_r^h \mu_{i-1} & \text{zona metaestable} \\ ik_g \Delta c^g N_r^h (a\mu_i + \mu_{i-1}) & \text{zona lábil} \end{cases}$$

Donde μ_i es el i -ésimo momento de la distribución, μ_i^e es el i -ésimo momento de la distribución de la corriente de alimentación, t es el tiempo, τ es el tiempo de residencia, C es la concentración del cristalizador, C_0 es la concentración de la alimentación, ε_0 es la fracción libre de sólidos de la corriente de alimentación, k_b es

²El procedimiento detallado para la reducción del balance de población empleando las cinéticas propuestas por Salcedo-Estrada (2000) se encuentra en §A.5.1. El del balance de materia se encuentra en §A.1.1. El del balance de energía para el interior del cristalizador se encuentra en §A.2.1, y el del balance de energía para la chaqueta del cristalizador se encuentra en §A.3.

la constante de la velocidad de nucleación, $\Delta c = (C - C_s)$ es la sobresaturación relativa, C_s es la concentración de saturación a una temperatura dada, $M_T = \rho_c k_v \mu_3$ es la masa total de los cristales, N_r es la velocidad de agitación, b , o y p son exponentes de la velocidad de nucleación, k_g es la constante de la velocidad de crecimiento, g y h son exponentes de la función de crecimiento, ρ es la densidad de la solución, V es el volumen total de la solución, C_p es la capacidad calorífica, T es la temperatura, T_0 es la temperatura de la alimentación, ΔH_c es el calor de cristalización, ρ_c es la densidad de los cristales, k_v es el factor de forma de volumen, U es el coeficiente global de transferencia de calor cristalizador-chaqueta, A es el área de transferencia de calor cristalizador-chaqueta, T_j es la temperatura de la chaqueta, ρ_a es la densidad del refrigerante, V_j es el volumen de la chaqueta, C_{pa} es la capacidad calorífica del refrigerante, q_a es el flujo volumétrico del refrigerante, T_{je} es la temperatura de entrada del refrigerante, U_0 es el coeficiente global de transferencia de calor chaqueta-ambiente, A_0 es el área de transferencia chaqueta-ambiente y T_∞ es la temperatura del ambiente. La clasificación de las variables se encuentra en la siguiente tabla:

Tabla 4.1: Clasificación de las variables para el modelo de la zona metaestable.

Tipo	Símbolo
Variable manipulada	N_r, q_a
Perturbaciones medibles	—
Perturbaciones no medibles	—
Variables de salida medibles	$\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3, C, T, T_j$
Variables de salida no medibles	—
Variables de estado	$\mu_0, \mu_1, \mu_2, \mu_3, C, T, T_j$
Vector de parámetros	$k_b, o, p, k_g, g, h, \tau, \mu_j^e, \varepsilon_e, C_e, \dots$ $\rho_c, \rho, V, C_p, T_e, \Delta H_c, k_v, U, \dots$ $A, \rho_a, V_c, C_{pa}, T_{ce}, U_0, A_0$
Variable independiente	t
Variables asociadas	$\Delta c, M_T$

4.6 Recuperación de la DTC.

La transformación de momentos de la ecuación de balance de población con respecto al tamaño del cristal resulta en un conjunto de j ecuaciones en términos de los primeros $j - \text{ésimos}$ momentos de la DTC. El problema de recuperar la función original del conjunto dado de los primeros $j - \text{ésimos}$ momentos es usualmente complicado. Obviamente una función continua de distribución, conteniendo una cantidad infinita de información, no puede ser especificada exactamente con la información infinita contenida en un conjunto de números infinitos (μ_j) . No obstante, es necesario recuperar la DTC, n , de un conjunto limitado (μ_j) con una precisión adecuada según los objetivos de la simulación. Existen dos métodos que pueden ser útiles, la inversión de matrices y la expansión de la distribución en términos de la función gama (Hulburt y Katz, 1964).

Un método simple y directo es la formulación de los momentos como una matriz, su inversión es apropiada para recuperar aproximadamente la función de distribución, n (Flood, 2002). El $j - \text{ésimo}$ momento puede ser escrito en términos de sumatoria (Ecuación 4.12):

$$\mu_j = \sum_{k=1}^N n_k L_k^j \Delta L_k = \sum_{k=1}^N a_k^j n_k \quad (4.12)$$

Donde n_k es el valor de n en el punto medio L_k de intervalo de tamaño ΔL_k . El segundo término del lado derecho es la versión reescrita del primero representando una combinación lineal de los N valores ordenados de la distribución (n_k) . En notación matricial,

$$m = \mathbf{A}n \quad (4.13)$$

Donde la matriz \mathbf{A} es la matriz $N \times N$ de coeficientes a_k^j . Así, la solución aproximada del balance de población puede ser obtenida como:

$$n \approx \mathbf{A}^{-1}m \quad (4.14)$$

Hulburt y Katz (1964) presentaron un método elegante, usando expansión ortogonal de los polinomios originales asociados de Laguerre basados en la distribución gama, para recuperar la función de distribución del conjunto de momentos principales. En lugar de la distribución gama, una distribución exponencial (la cual es un caso especial de la distribución gama) puede ser usada

para los cristalizadores continuos (Tavare, 1995). La distribución de densidad de población puede ser aproximada por una expansión ortogonal conteniendo solamente los momentos de primer orden (Ecuación 4.15):

$$n(t, L) = \frac{\mu_0^2}{\mu_1} \exp \left[-\frac{\mu_0}{\mu_1} L \right] \quad (4.15)$$

4.7 Modelo Adimensionalizado

4.7.1 Introduccion.

En la cristalización se llevan a cabo dos procesos cinéticos distintos: La nucleación de los cristales y su subsecuente crecimiento. Las ecuaciones de velocidad de estos procesos son usualmente altamente no-lineales, esta propiedad, así como las interacciones entre las cinéticas, la dinámica de fluidos y la distribución de tamaños de cristal dan lugar a complejidades en el comportamiento en estado estable y dinámico de los cristalizadores continuos. La estabilidad y el comportamiento dinámico de los procesos con partículas han sido estudiadas en gran medida desde la mitad del siglo XX por muchos investigadores Randolph y Larson (1971b); Jerauld et al. (1983); Lakatos (1994); Gerstlauer et al. (2006); Lakatos et al. (2007); Heineken et al. (2007)) entre otros. Uno de los efectos indeseados del comportamiento dinámico del proceso de cristalización es la aparición de oscilaciones o el comportamiento de ciclos límite. En producciones a gran escala los procesos con partículas son llevados a cabo en procesos continuos y cambios muy pequeños en los parámetros iniciales del proceso pueden llevar a cambios indeseables de las cualidades del producto durante la evolución del tiempo de producción de la planta (Heineken et al., 2007). Con el fin de estudiar la estabilidad del sistema se ha desarrollado el modelo adimensional.

4.7.2 Modelo

Definiendo los factores de escala

Introducimos el siguiente conjunto de variables y parámetros adimensionales.

El modelo dinámico del proceso de dimensiones finitas en forma adimensional está representado por el vector de variables $\mathbf{x} = \left[x_0 \ x_1 \ x_2 \ x_3 \ y \ \theta \ \beta \right]^T$ de

Tabla 4.2: Factores de escala

$$\begin{array}{l}
S_0 = 6k_V k_g^3 S_t^{-3} N_{r0}^{3h} \quad S_1 = 6k_V k_g^2 S_t^{-2} N_{r0}^{2h} \quad S_2 = 3k_V k_g S_t^{-1} N_{r0}^h \\
S_3 = k_V \quad S_4 = \frac{k_V}{4k_g S_t^{-1} N_{r0}^h} \quad S_t = \frac{1}{\tau}
\end{array}$$

Tabla 4.3: Parámetros y variables adimensionales

$$\begin{array}{l}
\zeta = S_t \cdot t \quad x_m = S_m \mu_m \quad m = 0, 1, 2, 3, \quad y = \frac{c - c_{s0}}{c_0 - c_{s0}} \quad \phi = \frac{U_0 A_0 \tau}{V_j \rho_w C_{pw}} \\
\alpha = \frac{\rho_c - c_{s0}}{c_0 - c_{s0}} \quad u_1 = \frac{N_r}{N_{r0}} \quad u_2 = \frac{q_w}{q_{w0}} \quad \theta = \frac{T - T_0}{T_{j0} - T_0} \\
\beta = \frac{T_j - T_{j0}}{T_\infty - T_{j0}} \quad \psi = \frac{\Delta H_c \rho_c}{\rho C_p (T_{j0} - T_0)} \quad \lambda = \frac{U A \tau}{V \rho C_p} \quad \eta = \frac{T_\infty - T_{j0}}{T_{j0}} \\
\varphi = \frac{T_{j0} - T_0}{T_{j0}} \quad D_{a1} = 6k_V k_g^3 k_b S_t^{-4} S_c^{-3g-b} N_{r0}^{3h+p} \rho_c^o \quad \gamma = \frac{q_{w0} \tau}{V_j} \quad \delta = \frac{U A \tau}{V_j \rho_w C_{pw}} \\
\kappa = \frac{T_{j0} - T_0}{T_0} \quad D_{a2} = 6k_V k_b k_g^3 S_t^{-4} S_c^{-3g-b} N_{r0}^{3h+p} e^{-\frac{\zeta}{\theta \omega + 1}} \quad \zeta = \frac{T_\infty - T_{j0}}{T_0}
\end{array}$$

un espacio de siete dimensiones \mathfrak{R}_7 .

$$\begin{array}{l}
\frac{dx_0}{d\zeta} = x_0^e - x_0 + D y^b u_1^p \\
\frac{dx_i}{d\zeta} = x_i^e - x_i + F_i y^g u_1^h \quad i = 0, 1, 2, \dots, 4 \\
\frac{dy}{d\zeta} = \frac{1 - y + (y - 1) x_3^e - F_3 y^g u_1^h (\alpha - y)}{(1 - x_3)} \\
\frac{d\theta}{d\zeta} = -\theta - \psi_1 F_3 u_1^h y^g - \lambda_1 \left(\theta + \frac{1}{\kappa} - \frac{\beta \eta}{\varphi} - \frac{1}{\varphi} \right) \\
\frac{d\beta}{d\zeta} = \delta \left(\frac{\theta \kappa}{\zeta} + \frac{1}{\zeta} - \beta - \frac{1}{\eta} \right) - \gamma \beta u_2 - \phi (\beta - 1)
\end{array} \tag{4.16}$$

Donde:

$$D = \begin{cases} (1 - x_3) D_{a1} x_3^o & \text{zona metaestable} \\ D_{a2} & \text{zona inestable} \end{cases} \quad y \quad F_i = \begin{cases} x_{i-1} & \text{zona metaestable} \\ (i \theta x_i + x_{i-1}) & \text{zona inestable} \end{cases}$$

4.8 Dinámica del cristalizador.

Los cristalizadores operados en continuo frecuentemente exhiben una operación en estado inestable y desarrollan cambios periódicos en la velocidad de producción y en la distribución del tamaño de cristal. La relajación de este

comportamiento dinámico es en general lento, incluso puede darse el caso donde no exista relajación (Farrell, 1998). Randolph et al. (1973) propusieron dividir el comportamiento dinámico en dos categorías: cambiante e inestable. En el primer caso el sistema es inestable debido a disturbios externos tales como cambios en la composición de la alimentación, fluctuaciones en la temperatura o incrustación parcial del equipo. En el segundo caso el proceso de cristalización por sí mismo es inestable con ocurrencia de oscilaciones sostenidas (ciclo-límite) de la DTC. Este comportamiento es provocado aún cuando las condiciones de operación permanecen constantes ej. en ausencia de disturbios externos.

Nývlt y Mullin (1970) describen el proceso que lleva a la dinámica en la DTC en una forma cualitativa: un incremento en la sobresaturación lleva a un aumento en la velocidad de nucleación, pero mientras el área superficial total del cristal incrementa debido al crecimiento del núcleo, la sobresaturación decrece nuevamente, de esta manera disminuye la velocidad de nucleación. El área total superficial disminuye cuando los cristales producidos son aislados o sacados del sistema, y esto causa un incremento en la sobresaturación y el establecimiento de una nueva velocidad de nucleación y el ciclo se repite. El comportamiento dinámico en cristalizador continuo bien mezclado puede no ser tan simple bajo ciertas condiciones. El efecto establecido arriba está sujeto a un considerable tiempo muerto debido a que los nuevos núcleos formados no tienen superficie apreciable por un gran tiempo. Antes de que una acción estabilizadora pueda ocurrir un gran número de muchos pueden ser formados los cuales después reducirán la sobresaturación abajo del valor de estado estable. La nucleación lenta resultante llevará a una disminución del área superficial total debajo del valor de estado estable. Esto causará un incremento en la sobresaturación arriba de su valor de estado estable y así sucesivamente. El resultado de esta secuencia de eventos será la aparición de ciclos-límite.

El comportamiento periódico en cristalizadores industriales es más pronunciado al inicio del proceso de cristalización, en el arranque del cristalizador. Bajo condiciones favorables un estado estable es usualmente alcanzado (Newmann, 2001). Sin embargo, bajo ciertas condiciones de operación el comportamiento

oscilatorio puede continuar por un tiempo considerable.

Este fenómeno ha sido reportado desde mediados del siglo XX y ha sido observado en la industria por lo cual ha recibido una atención considerable por la academia a través de las últimas décadas. Específicamente, comportamientos sostenidos como ciclos-límite de la DTC fueron considerados. Casi todos los modelos investigados estuvieron basados en el balance de población. Los sistemas bajo consideración se extienden desde los MSMPR a unidades más complejas teniendo destrucción de finos, remoción de licor claro y clasificación del producto. La lista publicaciones es grande, por ejemplo: Jerauld et al. (1983), Eak et al. (1996), Heineken et al. (2007) y Lakatos et al. (2007).

Para lidiar con el comportamiento inestable, en este trabajo se propone estudiar la estabilidad del sistema de cristalización, también implementar un algoritmo de control basado en lógica difusa con la cual se pretende estabilizar el sistema y obtener un producto con una calidad aceptable.

CAPÍTULO 5

Control Difuso del Proceso de Cristalización

Este capítulo se enfoca en describir los fundamentos de control difuso. Se hace un análisis del control difuso y su relación con el control convencional (PID), y al final se muestran los controladores desarrollados para la estabilización del sistema.

5.1 Introducción

La aplicación del control difuso a un amplio intervalo de procesos tales como intercambiadores de calor, reactores, plantas para la producción de cemento, controladores de aeroplanos, purificación de agua, sistemas de potencia y plantas nucleares indica que la metodología del control difuso se está volviendo una herramienta relevante e importante para el control de procesos complejos (Antunes et al., 2005). El término difuso hace referencia a la información imprecisa o vaga manipulada por el operador.

Para entender cómo se construye un controlador, es necesario entender la relación entre un conjunto clásico y un conjunto difuso. La relación entre un elemento y un conjunto clásico es de naturaleza binaria, por ejemplo el elemento es o no es un miembro del conjunto, en un conjunto clásico no hay un estado intermedio. Para describir la membresía de un elemento dado, una función especial es definida. Es llamada función de membresía y se puede suponer dos valores 0 (no miembro) y 1 (miembro). En contraste, un conjunto difuso rompe esta relación rígida. La función de membresía puede suponer cualquier valor entre [0,1]. Para el conjunto difuso A dado, una función de membresía para un elemento x es escrita como $\mu_A(x)$.

La base del control difuso es un conjunto de reglas que representan el conocimiento de un operador de proceso. Cada regla representa una relación causa efecto y está formada de manera condicional (Si... Entonces...). Para una condición de operación dada (causa), hay una acción correspondiente (efecto) que debe ser tomada para controlar el proceso.

5.2 Controlador Difuso.

En el diagrama de bloques de la Figura 5.1, se encuentra el controlador lógico difuso dentro de un sistema de control retroalimentado. La salida de la planta $y(k)$ es comparada con la referencia $r(k)$ y si hay una desviación $e(k) = r(k) - y(k)$, el controlador toma acción de acuerdo a la estrategia de control embebida en las

reglas base. La operación del controlador difuso, en general, es dividida en las siguientes tres categorías: *fuzzificación*, *motor de inferencia* y *desfuzzificación*.

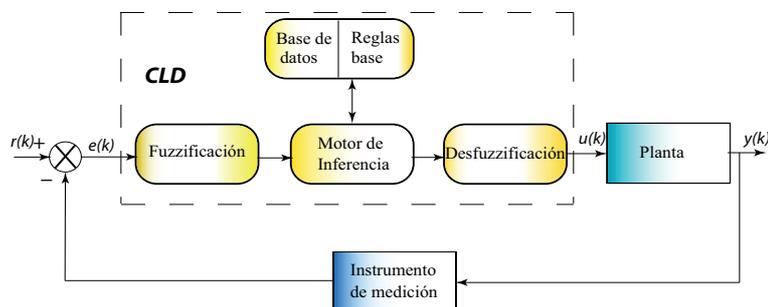


Figura 5.1: Controlador Difuso.

En resumen el bloque de fuzzificación permite que las variables reales sean trasladadas en términos de conjuntos difusos. Un algoritmo de control es codificado usando declaraciones difusas en el bloque que contiene el conocimiento base al tomar en cuenta los objetivos de control y el comportamiento del sistema. En el motor de inferencia difusa, las acciones de control son codificadas por medio de las reglas de inferencia difusas; los conjuntos difusos apropiados son definidos sobre los dominios de las variables envueltas; los operadores difusos y los métodos de inferencia son formalizados en términos computacionales y finalmente los resultados de los cálculos difusos son trasladados en términos de valores reales para las acciones de control difuso en el bloque de desfuzzificación.

5.2.1 Variables de entrada y normalización

El primer paso en control difuso es tomar los valores físicos del sistema de variables y hacer mapas de éstos en un dominio normalizado. La normalización de entrada es comúnmente usada para conducir a una adecuada transformación de los datos reales de entrada al universo de discurso pre-especificado en variables difusas de entrada del sistema. El controlador difuso comúnmente usa el error $e(k)$ y el cambio en el error $ce(k)$ como variables de entrada. Tales variables son definidas con la Ecuación 5.1 y la Ecuación 5.2, respectivamente.

$$e(k) = r(k) - y(k) \quad (5.1)$$

$$ce(k) = \frac{e(k) - e(k-1)}{T_s} \quad (5.2)$$

donde $r(k)$ y $y(k)$ son la referencia y la entrada, respectivamente, T_s es el periodo de muestreo, y $e \in [-I_e, I_e]$, $ce \in [-I_e, I_e]$, $T, I_e, I_d \in \mathbb{R}^+$, \mathbb{R}^+ denota en conjunto de todos los valores reales posibles. Para obtener las entradas del controlador difuso, un valor de referencia $r(k)$ tiene que ser determinado, y la salida del sistema $y(k)$ debe ser obtenida por un sensor. La normalización de $e(k)$ y $ce(k)$ requiere una transformación de escala para tener mapas de los valores físicos de las variables del sistema en un dominio normalizado. Tales normalizaciones están representadas con la Ecuación 5.3 y la Ecuación 5.4.

$$e_N(k) = k_e e(k) \quad (5.3)$$

$$ce_N(k) = k_d ce(k) \quad (5.4)$$

donde k_e y k_d son factores de escala de entrada, $e_N, ce_N \in [-L, L]$, y $k_e, k_d, L \in \mathbb{R}^+$.

5.2.2 Bloque de Fuzzificación

En el primer bloque dentro del controlador es el de fuzzificación, éste evalúa las mediciones de entrada de acuerdo a la parte antecedente de la regla o premisa. Cada premisa produce un grado de membresía o pertenencia el cual expresa el grado de cumplimiento de la premisa.

5.2.3 Reglas Base.

Mientras las ecuaciones diferenciales son el lenguaje del control convencional, las reglas *SI-ENTONCES* son el lenguaje del control difuso. Las reglas difusas sirven para describir la relación cuantitativa entre las variables en términos lingüísticos. El número de reglas en el controlador depende del número de variables lingüísticas. Generalmente las reglas para la representación de un problema son construidas con la forma de la Ecuación 5.5.

$$r_i = SI \ e_N \ es \ A_i \ Y \ ce_N \ es \ B_i \ ENTONCES \ u_{fz} \ es \ C_{ij} \quad (5.5)$$

donde r_i denota la i -ésima regla difusa; $i = 1, 2, 3, \dots, n$, n es el número de reglas difusas; A_i y B_i denotan valores lingüísticos de entrada de los conjuntos difusos de la parte antecedente del e_N y del ce_N , respectivamente, C_{ij} denota los valores

lingüísticos de salida de los conjuntos difusos de la parte consecuente para u_{fz} .

El método de razonamiento es clasificado con base en la forma de la parte consecuente: en las reglas difusas tipo *Mamdani*, C_{ij} es un conjunto difuso, mientras que en las reglas difusas tipo *Sugeno*, C_{ij} es una función del tipo $z = f_i(a \cdot e_N + b \cdot ce_N + c)$, para el modelo de *Sugeno* de orden cero, el nivel de la salida z es una constante ($a=b=0$).

La conectividad más destacada es *and*, frecuentemente implementada como una multiplicación en lugar del mínimo. Las conectividades *and* y *or* son siempre definidas en pares. Por ejemplo,

$$\begin{aligned} \mathcal{A} \wedge \mathcal{B} &\equiv \min(\mu_{\mathcal{A}}(x), \mu_{\mathcal{B}}(x)) && \text{mínimo} \\ \mathcal{A} \vee \mathcal{B} &\equiv \max(\mu_{\mathcal{A}}(x), \mu_{\mathcal{B}}(x)) && \text{máximo} \end{aligned}$$

También pueden ser,

$$\begin{aligned} \mathcal{A} \wedge \mathcal{B} &\equiv \mu_{\mathcal{A}}(x) * \mu_{\mathcal{B}}(x) && \text{producto algebraico} \\ \mathcal{A} \vee \mathcal{B} &\equiv \mu_{\mathcal{A}}(x) + \mu_{\mathcal{B}}(x) - \mu_{\mathcal{A}}(x) * \mu_{\mathcal{B}}(x) && \text{suma probabilística} \end{aligned}$$

hay otras definiciones más complejas (Zimmermann, 1993).

5.2.4 Universo de discurso.

Antes de diseñar las funciones de membresía es necesario considerar los universos para las premisas y conclusiones. Una función de membresía continua está definida sobre un universo continuo. Una función de membresía discreta es un vector con un número finito de elementos. Muchos autores diseñan los controladores usando universos estándar. Por ejemplo, un intervalo en números reales $[-1, 1]$, otra posibilidad es el intervalo $[-100, 100]$ correspondiente al porcentaje del intervalo completo de la medición. La elección del tipo de datos puede definir la elección del intervalo del universo. Por ejemplo, el intervalo de voltaje $[-5, 5]$ en voltios puede ser representado como un intervalo de enteros $[-50, 50]$.

5.2.5 Funciones de membresía.

Una función de membresía en una representación gráfica de la magnitud de representación de cada entrada. Son asociadas las ponderaciones con cada una

de las entradas que son procesadas, se define en traslape entre las entradas, y se determina la respuesta de salida. Las reglas usan las funciones de membresía de entrada como factores de ponderación para determinar la influencia sobre los conjuntos difusos de salida o conclusión. Una vez que las funciones son inferidas y escaladas, éstas son combinadas en una salida real definida la cual maneja el sistema.

De acuerdo a la teoría de conjuntos difusos la elección de la forma y amplitud de los conjuntos difusos o funciones de membresía es subjetiva, sin embargo existen algunas reglas heurísticas que pueden ayudar:

- Cierta cantidad de traslape es deseable; de otra manera el controlador puede trabajar en un estado definido pobremente, donde éste no regrese a la salida bien definida.
- Si existe una parte no cubierta entre las fronteras de los conjuntos, no habrá ninguna regla que sea evaluada en el hueco. Consecuentemente el controlador está indefinido en ese hueco.
- El número necesario y suficiente de conjuntos depende de la amplitud de los conjuntos y viceversa.

Las funciones de membresía pueden ser planas en la parte superior, triangulares, trapezoidales o en forma de rampa con hombros horizontales etc. La Figura 5.2 muestra algunas formas típicas de las funciones de membresía.

5.2.6 Bloque de Inferencia.

Una máquina de inferencia difusa es una interfase que produce un nuevo conjunto difuso. La función básica de la máquina de inferencia es calcular el valor global de la salida de control difusa basada en la contribución individual de cada regla en la regla base. Cada contribución individual representa el valor de la salida de control difusa calculada por cada regla.

La Figura 5.3 es una construcción gráfica de la interfase, donde cada una de las nueve filas representa una regla. Considere, por ejemplo, la primera fila: si el error es negativo (fila uno, columna uno) y el cambio del error es negativo (fila uno,

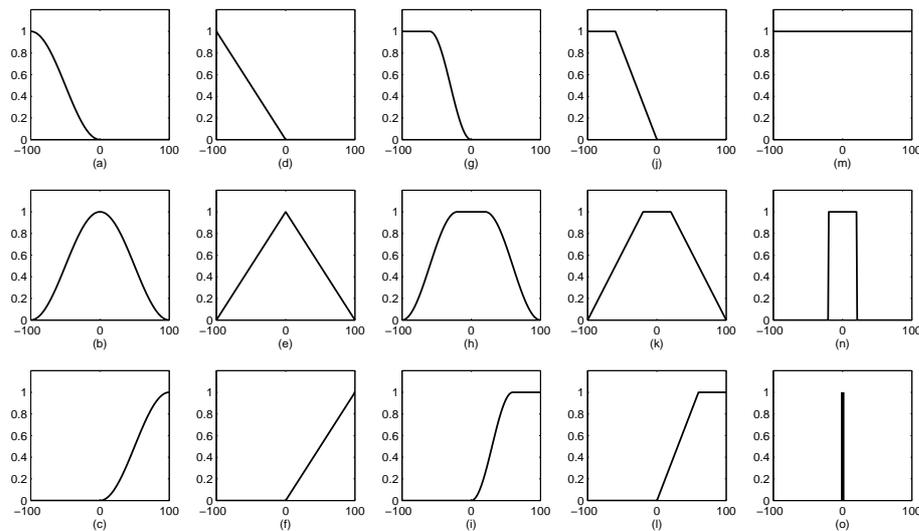


Figura 5.2: Ejemplos de conjuntos primarios. Familias de funciones triangulares suaves (a-c), triangulares (d-f), trapezoidales suaves (g-i), trapezoidales (j-l). La última columna es un conjunto de nada (m), un conjunto ordinario (n) y un singleton (o).

columna dos) entonces la acción de control debe ser negativa grande (fila uno, columna tres). Este controlador es entonces, la versión difusa de un controlador proporcional-derivativo (PD).

Los valores del error y cambio de error están indicados por las líneas verticales a través de la primera y la segunda columna del gráfico. Para cada regla, el motor de inferencia busca el valor de la membresía en donde la línea vertical interseca una función de membresía.

El grado de activación α_i de la regla i es el grado de cumplimiento de la premisa de la regla. La regla i causa un valor de membresía $\mu_{A,i}(\text{error})$ correspondiente a la medición del error y un valor de membresía $\mu_{B,i}(\text{cambio de error})$ correspondiente a la medición del cambio de error. Su agregación es la combinación,

$$\alpha_i = \mu_{A,i}(\text{error}) \wedge \mu_{B,i}(\text{cambio de error})$$

La operación- \wedge es la conectividad *and* combinando las dos proposiciones; en general, puede ser la una combinación de muchas proposiciones conectadas por \wedge o por \vee .

La activación de la regla es la derivación de una conclusión dependiendo del

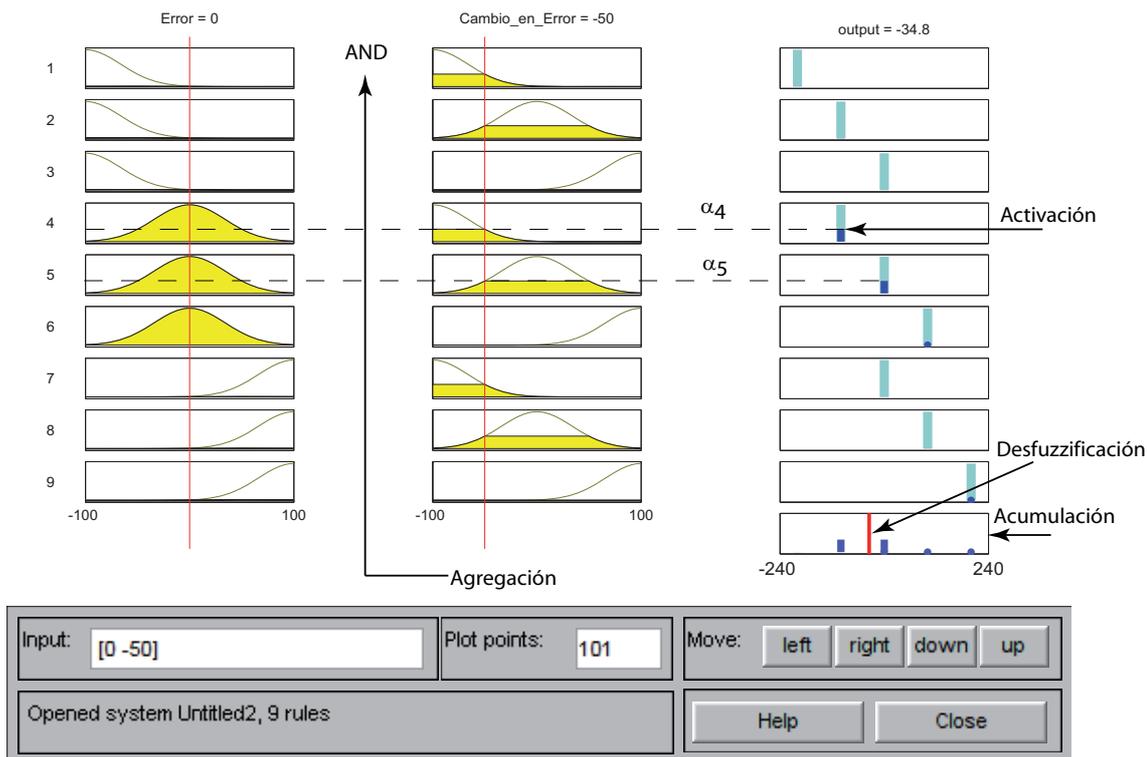


Figura 5.3: Construcción gráfica de la señal de control en un controlador difuso PD.

grado de activación. Sólo una porción de cada singleton es activada y es aplicada la norma-T o la multiplicación (*) como el operador de activación. En la Figura 5.3 sólo las reglas 4 y 5 contribuyen.

La regla i debe ser ponderada a priori por un factor de peso $\omega_i \in [0, 1]$, el cual es su grado de cumplimiento. En ese caso el grado de activación es modificado a

$$\alpha_i^* = \omega_i * \alpha_i$$

El grado de cumplimiento ω_i es determinado por el diseñador, o un programa de optimización. Todas las conclusiones activadas son acumuladas, usando la operación de conjunto unión. Usualmente la acumulación-max es aplicada, pero alternativamente la acumulación-sum puede ser aplicada. En la Figura 5.3, la activación-* seguida por la acumulación-max resulta la función de membresía:

$$\mu_c(S_i) = \langle 0, \alpha_4^* * s_4, \alpha_5^* * s_5, 0, 0 \rangle$$

donde S_i representa al singleton i de la conclusión.

5.2.7 Bloque de Defuzzificación.

El conjunto difuso resultante μ_c (Figura 5.3, abajo a la derecha) debe ser convertido en un solo número con el propósito de formar una señal de control a la planta. Muchos métodos pueden ser aplicados como ej. el *criterio del máximo*, *medio del máximo* y el *centro de gravedad*. El más ampliamente usado es el método de centro de gravedad o centroide difuso, el cual extrae el valor correspondiente al centro de gravedad del conjunto difuso descrito en la señal envuelta, y es computacionalmente eficiente.

Con conclusiones singleton (Figura 5.3) y acumulación-sum, el resultado desfuzzificado es:

$$u_{fz} = \frac{\sum_i \alpha_i^* S_i}{\sum_i \alpha_i^*}$$

aquí S_i es la posición del singleton en la regla i en U y α_i^* es el grado de activación de la regla i . Este método tiene la ventaja de que u_{fz} es diferenciable con respecto a los singletons S_i , una propiedad de ayuda para los algoritmos de optimización.

5.2.8 Normalización de la salida.

Las reglas junto con el grado de membresía de las funciones de entrada y la máquina de inferencia, determinan la salida difusa $u_{fz}(k)$ en la desfuzzificación. Esta salida debe ser normalizada utilizando factores de escala para obtener la salida real de control $u_f(k)$.

$$u_f(k) = k_u u_{fz}(k) \quad (5.6)$$

donde $u_{fz} \in [-l_{fz}, l_{fz}]$, $u_f \in [-H, H]$ y $k_u, l_{fz}, H \in \mathbb{R}^+$.

5.3 Controlador Lineal Difuso-PID

Los controladores difusos PID son similares a los controladores PID bajo ciertas suposiciones acerca de la forma de las funciones de membresía y el método de inferencia (Jantzen, 2007). Un procedimiento de diseño para los controladores difusos del tipo PID, basándose en la afinación de los controladores PID, es la siguiente:

1. Afinar el controlador PID.

2. Reemplazarlo por uno controlador lineal difuso equivalente.
3. Hacer el controlador difuso no-lineal.
4. Afinarlo.

La idea es comenzar con el diseño de un controlador PID, estabilizar el sistema a lazo cerrado y afinarlo hasta alcanzar un desempeño satisfactorio. Con un controlador lineal y el modelo lineal de la planta, es posible hasta esta etapa llevar a cabo cálculos de estabilidad, por ejemplo: márgenes de ganancia, valores propios y gráficas de Nyquist. Desde los cimientos sólidos de la teoría de control lineal, es más seguro moverse a desarrollar controladores difusos, en lugar de comenzar de cero. Este procedimiento es más relevante si ya ha sido implementado el control PID en una planta.

Jantzen (2007), da una descripción para el desarrollo de este tipo de controlador partiendo desde un controlador difuso proporcional hasta llegar al controlador difuso PD+I.

5.4 Controlador Difuso-PI+D

El control LD convencional puede resultar en errores de estado estable si el sistema no tiene una propiedad integral inherente. Para mejorar el control difuso convencional, algunos algoritmos han sido propuestos en la literatura, tal es el caso del control *Difuso-PID*. El control difuso tipo PI, usa las mismas entradas que el control convencional difuso, tiende a ser más práctico y genera una salida de control creciente vía acción integral a la salida. Como diferencia estructural, las reglas base del CLD-PI es diferente del CLD convencional con el propósito de reducir el sobretiro y el tiempo de asentamiento. La estructura del CLD-PI es mostrado en la Figura 5.4. El CLD-PI es capaz de reducir los errores de estado estable, sin embargo, es bien conocido que brinda un pobre desempeño en respuestas dinámicas. El CLD-PID ha sido desarrollado para mejorar las respuestas dinámicas, la Figura 5.5 muestra el diagrama del CLD-PID, donde k_i es una constante positiva para la ganancia integral.

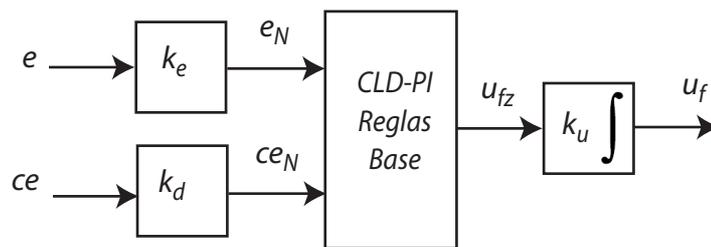


Figura 5.4: Controlador LD-PI

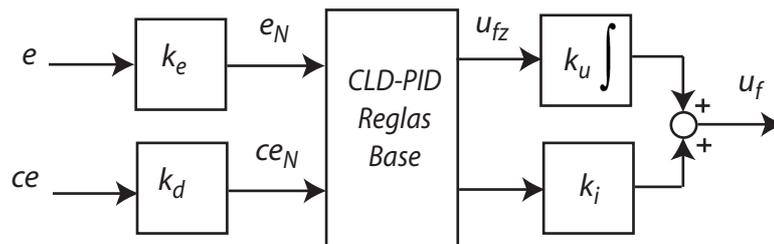


Figura 5.5: Controlador LD-PID

Jantzen (2007), propone la siguiente relación entre un controlador PID digital (Ecuación 5.7),

$$u(n) = K_p \left(e(n) + \frac{1}{T_i} \sum_{j=1}^n e(j) T_s + T_d \frac{e(n) - e(n-1)}{T_s} \right) \quad (5.7)$$

y un controlador difuso-PID (Ecuación 5.8),

$$U(n) = k_e \cdot k_u \cdot \left[e(n) + \frac{k_d}{k_i} \cdot e(n) + \frac{k_i}{k_e} \sum_{j=1}^n e(j) T_s \right] \quad (5.8)$$

Comparando las ecuaciones 5.7 y 5.8 las ganancias están relacionadas como sigue:

$$k_e \cdot k_u = K_p \quad (5.9)$$

$$\frac{k_d}{k_e} = T_d \quad (5.10)$$

$$\frac{k_i}{k_e} = \frac{1}{T_i} \quad (5.11)$$

El controlador LD-PID provee todos los beneficios del controlador PID, pero también las desventajas referidas a los cambios bruscos derivativos. El error integral elimina cualquier error de estado estable, pero también puede causar reajuste excesivo.

5.5 Anti Windup.

En un controlador *PID* la acción integral puede sumar una magnitud más grande de lo necesario; se ajusta excesivamente. La acción excesiva en el integrador ocurre cuando el actuador o elemento final de control tiene límites, como por ejemplo un valor máximo para la apertura de la válvula o por ejemplo la velocidad mínima y máxima de agitación. El actuador permanece en el límite correspondiente a u_{lim} , mientras el integrador permanece integrando causando que la señal de control $u(n) < u_{lim}$. Cuando el error cambia de signo, el integrador comienza a cambiar de dirección, pero el actuador permanece en su límite hasta que $u(n)$ pasa u_{lim} , es decir hasta que la señal de control regresa al intervalo de operación del actuador. El reajuste excesivo puede causar un gran sobretiro, o un comportamiento oscilatorio, donde la señal del actuador cambia de un extremo al otro. Hay un número de formas que han sido desarrolladas para minimizar los problemas con el reajuste excesivo.

5.5.1 Integración Condicional.

Una forma de lidiar con el reajuste excesivo es aplicar integración condicional, donde el integrador es apagado cuando se cumple cierta condición, por ejemplo:

- parar de integrar cuando el error de control es grande, o $|e| > e_0$;
- parar de integrar cuando el controlador se satura, o $u(n) > u_{lim}$;
- limitar el integrador I , por ejemplo $|I(n)| \leq I_0$; o
- parar de integrar y asignar un valor fijo al integrador cuando una condición sea verdadera.

5.5.2 Cálculo hacia atrás.

Un método alternativo valioso a la integración condicional es el cálculo hacia atrás, el cual consiste en recalcular el valor integral cuando el controlador se satura (Visioli, 2006).

En particular, el valor de la integral es reducido o incrementado (cuando la salida del controlador es mayor que su valor límite máximo o cuando está por

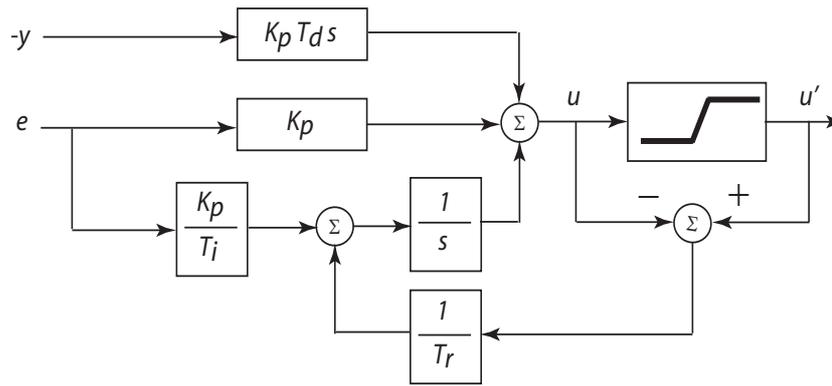


Figura 5.6: Controlador con anti-reset windup.

debajo de su valor límite, respectivamente) al retroalimentar la diferencia entre la señal de control saturada e insaturada, como se muestra en la Figura 5.6. Formalmente, denotando por e_i la entrada del integrador, es:

$$e_i = \frac{K_p}{T_i} e + \frac{1}{T_r} (u' - u) \quad (5.12)$$

Donde u representa a la entrada sin restricciones y u' la entrada real con restricciones. El tiempo de reseteo T_r , es un parámetro ajustable que es normalmente fijado igual al tiempo integral, T_i (Bequette, 2003).

Finalmente, el último método es limitar la entrada del controlador de tal forma que la señal nunca se satura. Esto frecuentemente lleva a un comportamiento lento y conservador del sistema a lazo cerrado (Jantzen, 2007).

5.6 Diseño de los Controladores.

Para las corridas experimentales, los controladores difusos son diseñados usando el *Toolkit de control PID y lógica difusa* de Labview®, posteriormente son implementados en Labview® usando el Módulo de Control, Diseño y Simulación.

5.6.1 Control difuso en Labview

Los controladores difusos para la implementación en tiempo real fueron diseñados usando el Toolkit de Lógica Difusa de Labview, en donde un editor de funciones de membresía permite al usuario definir los términos lingüísticos para

las variables de entrada y de salida. Un editor de reglas base es usado para definir las reglas para generar la señal de salida. El toolkit de lógica difusa es usado para implementar los controladores difusos por retroalimentación. Los controladores difusos en los instrumentos virtuales son usados para la aplicación en tiempo real.

En este trabajo se controlan dos variables y se manipulan también dos de ellas (sistema MIMO), así el sistema de control consiste de dos controladores difusos (Lazo $T - q_a$ y $\bar{L}_{4,3} - N_r$).

Para el diseño de los controladores, utilizamos como entradas el error y la derivada del error o cambio en el error, para las cuales se seleccionaron los siguientes conjuntos difusos: Neg: *Negativo*, Zero: *Cero*, Pos: *Positivo*.

$$e = \{Neg, Zero, Pos\}, \quad ce = \{Neg, Zero, Pos\}$$

En la Figura 5.7 se presentan los conjuntos difusos seleccionados.

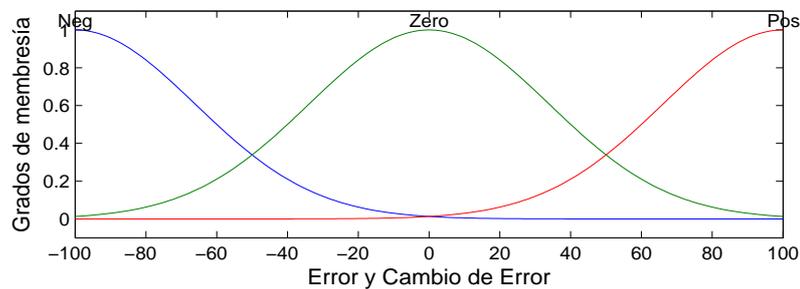


Figura 5.7: Grados de Membresía vs. Universo del Error y Cambio de Error

El universo de discurso para la variable Error y Cambio en el error seleccionado es $U \in [-100 \ 100] \mu m$, mientras que para las variables de salida N_r y q_a se asignó un universo de discurso $U \in [-200 \ 200]$, además se eligió el método de *Takagi-Sugeno* de orden cero en donde se asignaron los siguientes valores a las variables lingüísticas de la salida (Singleton):

$$\begin{aligned} NB &= -200 & NM &= -100 & Zero &= 0 \\ PM &= 100 & PB &= 200 \end{aligned}$$

En las Tablas 5.1 y 5.2 se presentan las matrices de reglas difusas (25 reglas) para los lazos de control.

Tabla 5.1: Matriz de Reglas del Lazo $L_{43} - N_r$.

$ce(k)$	$e(k)$		
	<i>Neg</i>	<i>Zero</i>	<i>Pos</i>
<i>Neg</i>	<i>PB</i>	<i>PM</i>	<i>Zero</i>
<i>Zero</i>	<i>PM</i>	<i>Zero</i>	<i>NM</i>
<i>Pos</i>	<i>Zero</i>	<i>NM</i>	<i>NB</i>

Tabla 5.2: Matriz de Reglas del Lazo $T - q_a$.

$ce(k)$	$e(k)$		
	<i>Neg</i>	<i>Zero</i>	<i>Pos</i>
<i>Neg</i>	<i>NB</i>	<i>NM</i>	<i>Zero</i>
<i>Zero</i>	<i>NM</i>	<i>Zero</i>	<i>PM</i>
<i>Pos</i>	<i>Zero</i>	<i>PM</i>	<i>PB</i>

La Figura 5.8 muestra la superficie de control generada para los lazos de control.

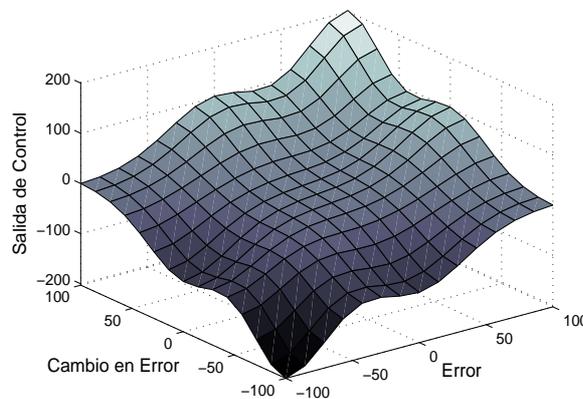


Figura 5.8: Superficie de control para los lazos de control

La afinación del sistema puede ser hecha al cambiar las reglas antecedentes o conclusiones, cambiando los centros de entrada o salida de la función de membresía, o adicionando grados a las funciones de entrada o salida del error *positivo*, *negativo*, *ceros* o bien afinando los factores de escala. Estos nuevos conjuntos generarían reglas adicionales y funciones de membresía que se traslaparían con

funciones adyacentes generando un amplio rango de funciones y respuestas.

En este trabajo la afinación de los controladores se realizó utilizando en primera instancia controladores del tipo PID los cuales fueron afinados usando reglas heurísticas como lo describe Jantzen (2007). Posteriormente, los controladores PID fueron remplazados por los controladores difusos equivalentes y finalmente se afinaron los factores de escala.

CAPÍTULO 6

Método.

En este capítulo se presenta la metodología para poder mantener el valor fijado de las variables controladas a través de la manipulación de la velocidad de agitación y de la temperatura con lo cual se produce una distribución de tamaño de cristal específica, con una media de tamaño de cristal y una varianza conocida. En el Apéndice C, se presentan las propiedades físico-químicas del sulfato de amonio en solución acuosa.

6.1 Preparación de solución saturada en la cuba.

Para iniciar el proceso de cristalización, es necesario preparar una solución saturada. La solubilidad del sistema depende fuertemente de la temperatura, por lo cual las cantidades de solvente (agua destilada) y soluto (sulfato de amonio grado reactivo) que se utilizan están determinadas por la temperatura a la cual se desea saturar la solución. La metodología empleada para obtener una solución saturada de sulfato de amonio es:

1. Se especifica la temperatura de saturación de la solución.
2. De acuerdo a los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente por Perry et al. (1997), se determina la concentración de saturación a la temperatura especificada, (Ecuación 6.1) o su equivalencia en gramos de sulfato por cada 100 mililitros de agua, (Ecuación 6.2).

$$C_{sat} = 1.052 \times 10^{-5} T^2 + 2.236 \times 10^{-3} T + 0.7055 \quad (6.1)$$

$$C_{sat} = 0.001052 T^2 + 0.2236 T + 70.55 \quad (6.2)$$

donde T está en $^{\circ}\text{C}$ y es aplicable en el intervalo $10 \leq T \leq 100$.

3. Se especifica la cantidad de agua requerida y se pesa la cantidad de sulfato necesaria para saturar la solución.
4. La cuba de preparación se mantiene 5°C por encima de la temperatura especificada y con una velocidad de agitación constante con el fin de que los cristales se disuelvan completamente Enríquez-Torres (2005).
5. La concentración de la solución puede ser verificada utilizando las mediciones de densidad y temperatura (ver Sección 6.4.1).

6.2 Arranque del equipo de cristalización.

1. Se prepara una solución saturada a 35°C usando 15.993 Kg de sulfato de amonio en 20 L de agua de acuerdo al procedimiento de la Sección 6.1. Esta solución ocupa un volumen aproximado de 28.8L en la cuba de preparación. Se escoge esta cantidad para tener una cantidad suficiente para

poder realizar varias corridas y permitir que el sistema se estabilice en el cristalizador como proceso continuo. Se verifica su concentración por medio de la metodología de la Sección 3.1.3.2.

2. Se activa el sistema de adquisición de datos, software y hardware por medio de las conexiones eléctricas y se enciende la computadora central.
3. Se enciende el analizador de partículas, el cual requiere de un tiempo de 45 minutos para la calibración interna. Se recomienda no efectuar ninguna medición con el instrumento durante este periodo de tiempo.
4. Se enciende el baño de enfriamiento (RP1800, LAUDA) y se hace circular refrigerante a través del cristalizador a una temperatura 5°C más alta de la temperatura de saturación.
5. La solución preparada en la cuba (la cual está 5°C por encima de su temperatura de saturación) es trasladada al cristalizador por medio de las bombas peristálticas. La temperatura de la solución dentro de la cuba de preparación y del cristalizador es verificada mediante la interface gráfica de Labview.
6. Se energiza la electroválvula, la cual se cierra completamente; así mismo, se energiza el variador de revoluciones y con ello el agitador se mantiene en su valor más bajo (saturación), el cual es 400 rpm.
7. La solución es entonces enviada al analizador de partículas (Mastersizer, Malvern); desde la computadora del equipo se ajustan los parámetros de medición, se efectúa la alineación de los lentes ópticos, se realiza la medición del background.

6.3 Control de la temperatura y tamaño medio.

1. Una vez que se tiene el background de la muestra y que la solución está circulando continuamente a través del densímetro (mPDS 2000, Anton Paar), se comienzan a grabar datos de densidad y temperatura usando el programa DAVIS.

2. Se cierra la circulación de refrigerante en el baño de enfriamiento y se fija un valor de referencia (setpoint) de 28°C (Para mantener al sistema dentro de la zona metaestable, este valor de temperatura puede ser 2 ó 3 °C menor que el valor de sobresaturación de la solución).
3. Una vez alcanzado el valor fijado de temperatura en el baño de enfriamiento (el equipo de enfriamiento cuenta con un controlador PID y el valor de setpoint se fija en el panel de control del mismo equipo), se abre el flujo de refrigerante (esto se hace manualmente, ya que el equipo puede operar con circulación interna o externa).
4. Se inicia el programa en Labview®[®], el cual recibe señales de los instrumentos a través de los módulos de adquisición de datos; estos datos son procesados y finalmente enviados a los elementos finales de control. Los datos son almacenados continuamente para su posterior análisis.
5. Se fija el valor de la temperatura de saturación de la solución como setpoint en el tanque de calentamiento. Cuando se ha alcanzado la temperatura de saturación en la cuba, se alimenta el 1% en volumen de semillas al cristalizador (La alimentación de las semillas se hace en forma manual). En este punto ya se tiene control sobre la temperatura de la solución en el cristalizador, es decir, la temperatura de la solución ya se encuentra en el valor fijado.
6. Se analiza el comportamiento del sistema y del controlador con los parámetros fijados en el controlador; los parámetros se pueden ajustar en línea para mejorar los resultados.
7. Una vez terminada la corrida, la solución es enviada a la cuba y ésta se cierra herméticamente. El cristalizador y las tuberías son limpiados haciendo circular agua desionizada; el agua es removida haciendo pasar aire comprimido a través de las tuberías.

Nota: El tiempo de arranque del proceso es de 180 min, pero la corrida puede extenderse por un tiempo indefinido aún sin alimentar más semillas debido a la producción de núcleos por medio de la agitación.

6.4 Sobresaturación.

Lugo (2005) estudió el ancho de la zona metaestable para el sistema sulfato de amonio/agua (Figura 6.1). Él observó que la concentración de la solución disminuía al presentarse la nucleación primaria homogénea. Por otra parte, con la ayuda de esta información, Enríquez-Torres (2005) realizó tres experimentos con una solución saturada a 25, 30 y 35 °C y comprobó los resultados obtenidos por Lugo (2005).

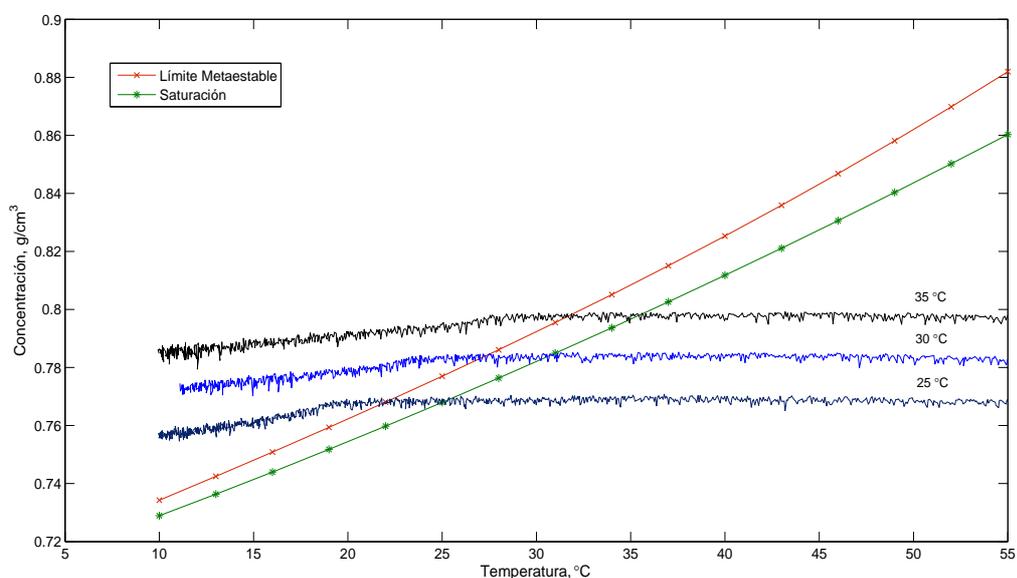


Figura 6.1: Gráfica de la zona metaestable.

En la Figura 6.1 se puede observar que para una solución saturada a 35°C la concentración se mantiene constante hasta los 28°C, sin embargo, la solución sobrepasa la línea de la zona metaestable a los 32°C. Cuando se genera una gran cantidad de núcleos la concentración empieza a disminuir, este cambio en la concentración es observable en el valor de la densidad de la muestra y en el análisis de la distribución del tamaño de cristal.

Para la operación en continuo del cristalizador sin sembrado de cristales, es necesario producir una sobresaturación lo suficientemente grande para que se formen núcleos. Sin embargo, en este estudio se hace uso del sembrado de cristales por lo que la sobresaturación debe ser baja. La Figura 6.1 muestra los diferentes

valores de la zona metaestable y su relación con la temperatura necesaria para que se genere la sobresaturación.

En la Tabla 6.1 se muestran los valores de las temperaturas usadas con la solución saturada a 35°C para las pruebas experimentales a lazo abierto.

Tabla 6.1: Temperaturas a emplear en la cuba y cristalizador.

<i>Corrida</i>	N_r	$T_{saturación}(^{\circ}C)$	$T_{Cristalizador}(^{\circ}C)$	$\Delta T (^{\circ}C)$	$T_{refrigerante}$
1	200	35	32	3	26
2	300	34.5	32	2.5	28
3	400	35	32	3	27
4	500	35.7	33	2.7	31
5	600	35.7	33	2.7	31
6	1000	35.7	33	2.7	31

La Tabla 6.2 muestra los valores usados para las corridas a lazo cerrado, es importante mencionar que en corridas previas a las presentadas se manejaron sobresaturaciones que sobrepasaban la línea metaestable, sin embargo, las corridas presentadas se hicieron a sobresaturaciones bajas para mantener la concentración dentro de la zona metaestable.

Tabla 6.2: Temperaturas a emplear para las corridas a lazo cerrado.

<i>Corrida</i>	$T_{saturación}(^{\circ}C)$	$T_{Cristalizador}(^{\circ}C)$	$\Delta T (^{\circ}C)$	$T_{refrigerante}$
1	34.7	31.5	3.2	30
2	35.3	32	3.3	30

6.4.1 Determinación de la sobresaturación usando un densímetro.

El procedimiento empleado para determinar la sobresaturación depende de las mediciones de la densidad de una muestra para determinar su concentración y

de los datos de solubilidad para obtener la concentración de saturación a la temperatura a la cual la muestra fue tomada. Se comienza procurando una muestra de licor madre libre de cristales, la cual refleja la composición de la solución. Se debe tener cuidado para evitar la introducción de burbujas en la muestra. La concentración de saturación correspondiente a esta muestra, c^* , es obtenida por medio de los datos de solubilidad a la temperatura a la cual la muestra es tomada, T^* .

Para conocer el valor de la sobresaturación es necesario saber la concentración de la solución en la cuba de preparación y en el cristalizador. Podemos conocer la concentración en la cuba haciendo circular la solución por el densímetro; la solución debe mantenerse tres o más grados más alta de lo que inicialmente se preparó, después se registra la temperatura y la densidad en la computadora por medio del programa DAVIS. Los valores de temperatura y densidad se introducen a la Ecuación 3.1 y se obtiene la concentración de la solución en la cuba.

Cuando se realiza una corrida experimental se puede obtener la concentración de saturación de la solución tomando la temperatura de la solución que pasa por el densímetro y haciendo uso de la Ecuación 6.2, y la concentración de la solución usando los datos de temperatura y densidad con la Ecuación 3.1. Finalmente, utilizando la Ecuación 2.15 se puede conocer el valor de la sobresaturación.

CAPÍTULO 7

Simulaciones y Resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para el modelo dinámico del cristalizador no isotérmico: Dinámica, Estabilidad y Control. Son presentados también los resultados obtenidos con el equipo experimental.

7.1 Dinámica y Estabilidad.

Como se ha descrito en la Sección 4.8, es importante analizar la estabilidad del sistema para conocer las regiones en las cuales el proceso se comporta de forma estable o inestable. El modelo del sistema se describe en la Sección 4.5. La reducción y adimensionalización del modelo condujo a un conjunto finito de ecuaciones diferenciales ordinarias (Ecuación 4.16).

La Tabla 7.1 muestra los parámetros de operación del modelo no-isotérmico. Además, el valor del radio crítico r_c es tomado como 0.1 micras, que es del orden de magnitud encontrado experimentalmente. Los valores de densidad y capacidad calorífica para el fluido de enfriamiento (agua) se tomarán como unitarios. Los parámetros C_P , ΔH , UA , U_0A_0 y ρ fueron obtenidos experimentalmente por Salcedo-Estrada (2000). La corriente de alimentación contiene semillas que cumplen con un radio promedio $r = 128 \mu m$, el vector de momentos adimensionales para este sembrado es $\mathbf{x}_i^e = (2.5914 \times 10^{-3} \ 8.7435 \times 10^{-3} \ 1.4750 \times 10^{-3} \ 1.6589 \times 10^{-3})^T$.

Tabla 7.1: Parámetros de operación del proceso

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
C_0	$0.768 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	C_P	$0.6816 \text{ Cal} \cdot \text{gr}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$
ρ	$1.244 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	ΔH	$-12.03548 \text{ Cal} \cdot \text{gr}^{-1}$
ρ_c	$1.770 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	UA	$400 \text{ Cal} \cdot \text{°C}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
τ	2.6 min	U_0A_0	$100 \text{ Cal} \cdot \text{°C}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
T_0	25 °C	V	2230 cm^3
T_{ce}	14 °C	V_c	820 cm^3

Las cinéticas de nucleación y crecimiento usadas para la zona metaestable fueron obtenidas por Salcedo-Estrada (2000)¹. Las cinéticas se modificaron con la finalidad de facilitar la adimensionalización. Se hizo un ajuste no lineal de parámetros utilizando la función *fmincon* de MATLAB, lo cual condujo a las ecuaciones 7.1 y 7.2.

$$G = 1.34 \times 10^{-3} \Delta c^{1.5} N_r^{1.337} \quad (7.1)$$

¹Para detalles de los parámetros cinéticos, revisar el Apéndice B.

$$B = 197.59\Delta c^{0.549} M_T^{0.001} N_r^{0.05} \quad (7.2)$$

7.1.1 Estado Estable.

Cuando se eligen los estimados iniciales para el algoritmo numérico, es importante usar el significado físico sobre el posible intervalo de soluciones, por lo que se delimitaron las regiones factibles para los estados. Por ejemplo, para la concentración dentro de la región metaestable, a 25°C la región factible es: $0.7958 \leq y \leq 1.2706$ en términos adimensionales. Así también para la temperatura adimensional: $-2.0833 \leq \theta \leq 0.4167$ y la temperatura de la chaqueta adimensional: $0 \leq \beta \leq 1$. La solución del estado estable es obtenida cuando $dx/dt = 0$. Se encontró que diferentes condiciones iniciales conducían a una sola solución. El estado estable encontrado es:

$$\mathbf{x}_{eq} = (1.4965 \times 10^{-3} \quad 2.0179 \times 10^{-3} \quad 3.0170 \times 10^{-3} \quad 3.9643 \times 10^{-3} \\ 0.8359 \quad 0.2579 \quad 0.2646)^T$$

7.1.2 Comportamiento dinámico

Se selecciona un punto de operación del sistema, en donde $q_a = 1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ y $N_r = 250 \text{ rpm}$ ($u_1 = 1$, $u_2 = 1$). En la primera simulación se hace un cambio escalón en el flujo de refrigerante de $u_2 = 1$ hasta $u_2 = 3$. Los resultados se muestran en las Figuras 7.1 y 7.2.

7.1.3 Estabilidad del equilibrio.

Si λ_i , $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ son los valores propios de la matriz jacobiana $\mathbf{J}(\mathbf{x}_{eq})$, el equilibrio \mathbf{x}_{eq} es asintóticamente estable si y solo si $\text{Re } \lambda_i < 0$ se cumple para cada $i = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$. La estabilidad del sistema se obtiene mediante el análisis de los valores propios λ_i calculados numéricamente.

$$\lambda_i = [-1 \quad -1 \quad -4.9606 \quad (-0.8332 + 0.4410i) \\ (-0.8332 - 0.4410i) \quad -1.2133 \quad -0.9999]^T$$

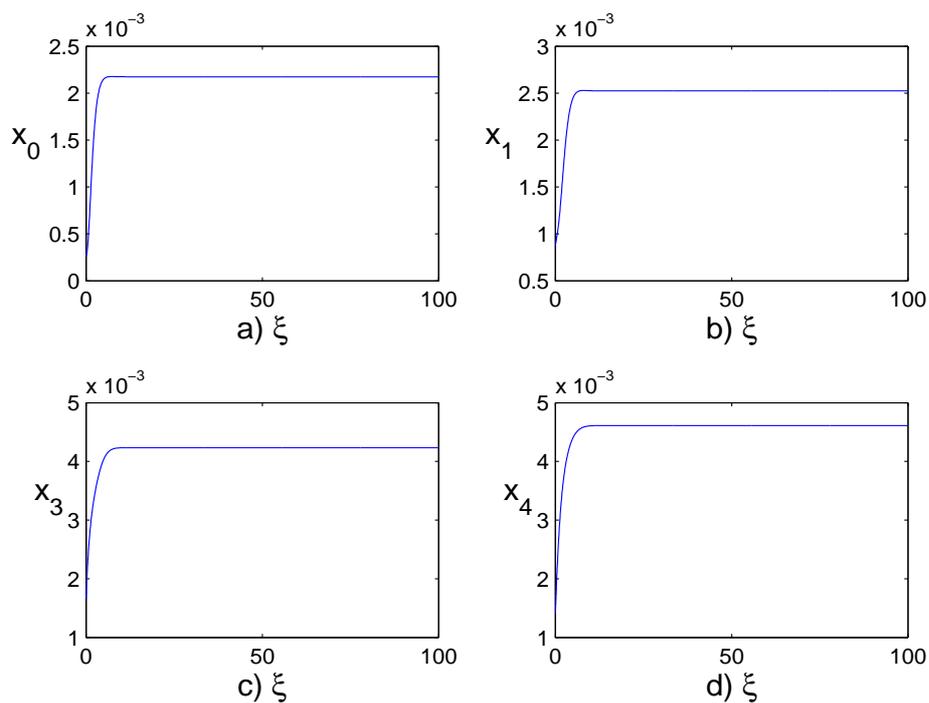


Figura 7.1: Primeros cuatro momentos del modelo adimensional.

7.1.4 Análisis del plano de fase.

En plano de fase de la Figura 7.3 se puede visualizar el comportamiento dinámico del sistema, el cual muestra un solo valor de estado estable (mostrado como 'o') para todas las condiciones iniciales presentadas.

En la Figura 7.4 se muestra que el sistema se vuelve inestable bajo ciertas condiciones del proceso. Se aprecia que aún para condiciones iniciales dentro de la zona metaestable, se presentan oscilaciones sostenidas.

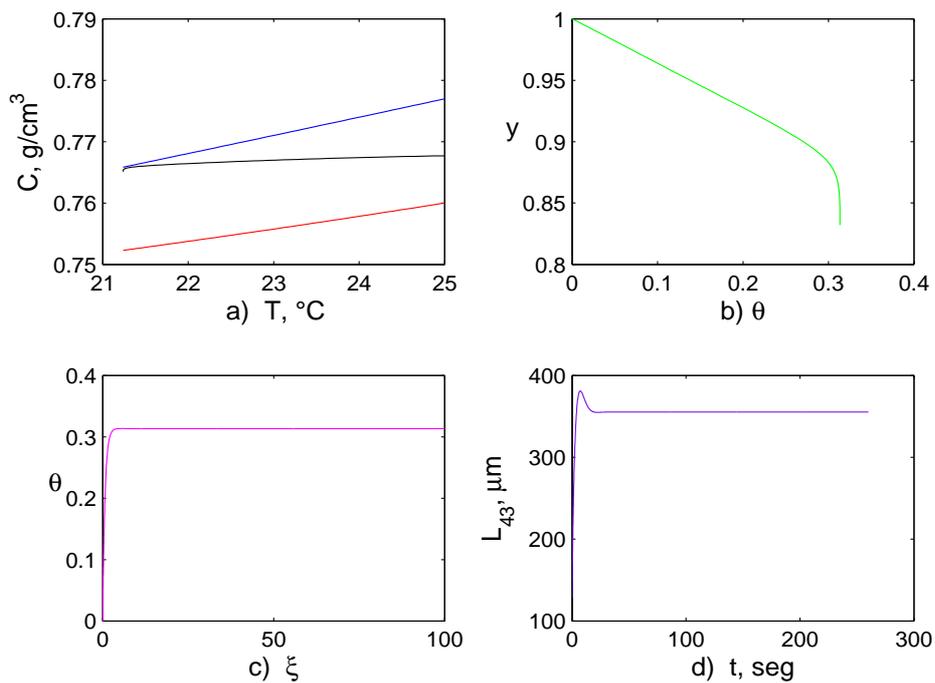


Figura 7.2: (a) c vs T , (b) y vs θ , (c) τ vs ξ , (d) L_{43} vs t

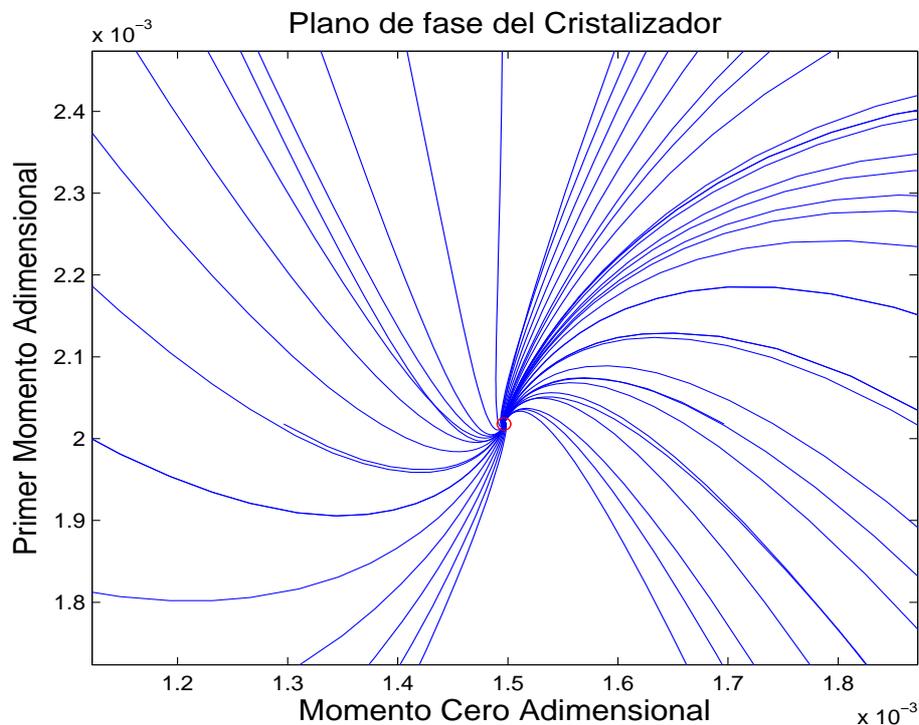


Figura 7.3: Plano de fase x_1 vs x_0 .

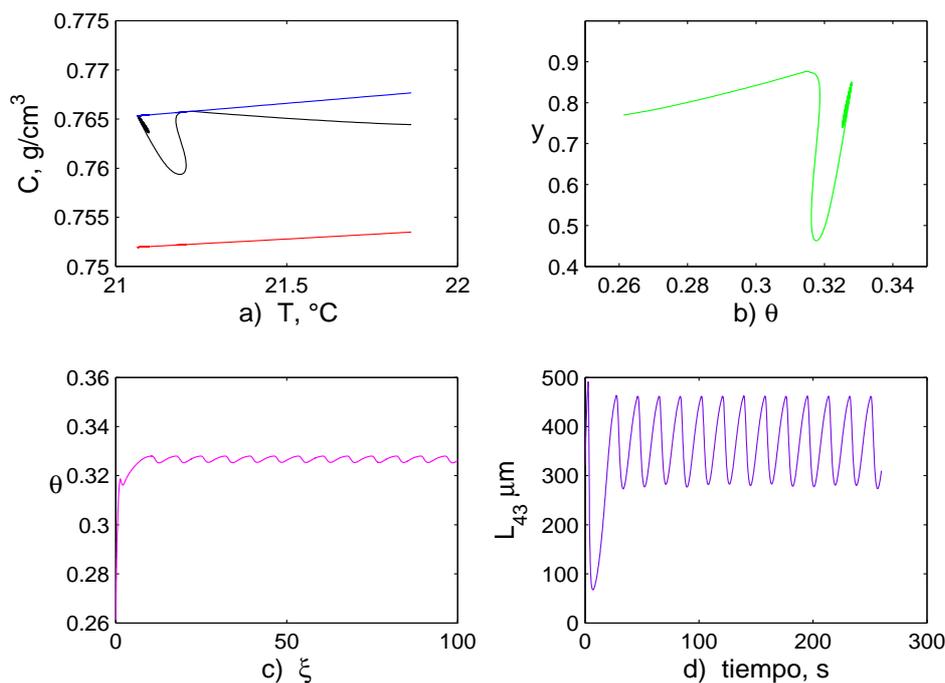


Figura 7.4: Comportamiento inestable del proceso de cristalización.

7.1.4.1 Discusión (Estabilidad).

De acuerdo con los resultados del análisis de los valores propios y de plano de fase, se encontró un punto de equilibrio cuando se operó el sistema dentro de la zona metaestable. Este punto de equilibrio condujo a una distribución de tamaño de cristal unimodal. Se determinó que para las condiciones de operación con las cuales el sistema alcanza la zona lábil, el sistema se volvió inestable, es decir, se observó un comportamiento oscilatorio. El análisis de estabilidad, permitió comprender que al operar el equipo experimental dentro de la región metaestable, era factible controlar el tamaño promedio de los cristales.

7.2 Simulación a lazo abierto

Las simulaciones a lazo abierto fueron llevadas a cabo para diseñar el sistema de control. La Tabla 7.2 muestra los parámetros de operación del proceso.

Las cinéticas de nucleación y crecimiento obtenidas por Salcedo-Estrada (2000)

Tabla 7.2: Parámetros de operación del proceso

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
C_0	$0.801 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	τ	10 min
T_0	$35 \text{ }^\circ\text{C}$	UA	$515 \text{ Cal} \cdot \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
T_{ce}	$30 \text{ }^\circ\text{C}$	V	3000 cm^3
K_v	$\pi/6$	V_c	3100 cm^3

fueron modificadas con el fin de incluir a la nucleación secundaria².

$$G = 9.09 \times 10^{-4} Sr^{1.5} (446 - 0.3515 N_r)^{1.338} \quad (7.3)$$

$$B = (1 - k_v \mu_3) 180 Sr^{0.562} M_T^{0.001} N_r^{0.05} \quad (7.4)$$

Tututi-Avila (2007) reportó un acoplamiento entre las variables manipuladas, por lo que es necesario la implementación de las técnicas de *control descentralizado*³.

7.2.1 Diseño del sistema de desacoplamiento.

El diseño de los desacopladores conlleva en primera instancia calcular las respuestas del sistema ante un cambio escalón, para esto, se elige un punto de operación. El punto de operación seleccionado se muestra en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3: Punto de operación.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
q_a	1000	$\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
N_r	400	Rpm

En este punto de operación se obtienen los valores de estado estable, tales valores son usados como condiciones iniciales de la Ecuación 4.11.

²Estas cinéticas fueron modificadas usando la información experimental de este trabajo

³Para más detalles sobre estas técnicas ver Smith y Corripio (2004)

Para obtener las ganancias de estado estable hacemos un cambio escalón de 10% positivo para cada variable manipulada partiendo del punto de operación seleccionado. La Figura 7.5 muestra la respuesta de la planta para un cambio +10% en la variable de entrada q_a (de $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ a $1100 \text{ cm}^3/\text{min}$ manteniendo fijo $N_r = 400$), mientras la Figura 7.6 muestra la respuesta de la planta para un cambio +10% en la variable de entrada N_r (de 400 Rpm a 440 Rpm manteniendo fijo $q_a = 1000$).

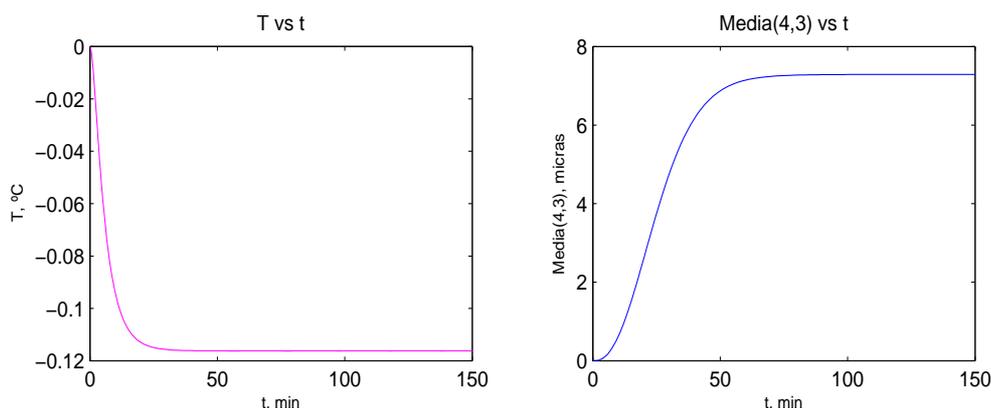


Figura 7.5: Respuesta cuando se hace un cambio escalón +10% en la entrada q_a

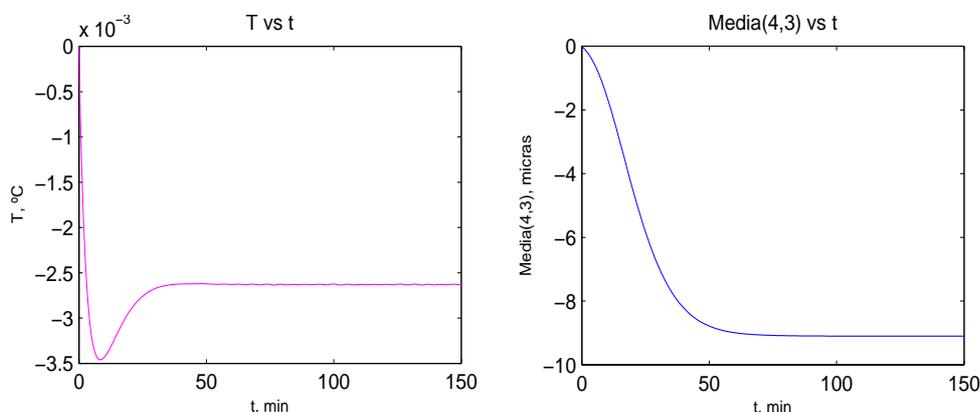


Figura 7.6: Respuesta cuando se hace un cambio escalón +10% en la entrada N_r

De acuerdo a al comportamiento del sistema se consideró que las respuestas a lazo abierto ante un cambio escalón eran de sistemas de segundo orden. La respuesta de una función de transferencia de segundo orden ante un cambio escalón $\Delta u/s$, en el dominio de Laplace es:

$$y(s) = \frac{k_p}{(\tau^2 s^2 + 2\zeta\tau s + 1)} \cdot \frac{\Delta u}{s} \quad (7.5)$$

donde τ es la constante de tiempo característica, ζ es el factor de amortiguamiento (sin dimensiones), k_p es la ganancia del proceso y Δu representa la magnitud del cambio escalón.

Para caracterizar las respuestas del proceso, es necesario conocer los valores de τ y de ζ ; esto es llevado a cabo por medio de un ajuste de parámetros, usando mínimos cuadrados, los valores son mostrados en la Tabla 7.4:

Tabla 7.4: Parámetros de las respuestas del proceso.

<i>Pares</i>	<i>Ganancia</i>	<i>Parametros</i>
$L_{43} - N_r$	$K_{11} = -0.2275$	$\tau = 13.09, \zeta = 0.8326, R^2 = 0.9995$
$L_{43} - q_a$	$K_{12} = 0.0729$	$\tau = 16.68, \zeta = 0.7631, R^2 = 0.9967$
$T - N_r$	$K_{21} = -6.5831 \times 10^{-5}$	$\tau = 0.9322, \zeta = 0.65, R^2 = 0.7258$
$T - q_a$	$K_{22} = -1.1621 \times 10^{-3}$	$\tau = 3.087, R^2 = 0.9985$

Con los parámetros de la Tabla 7.4 podemos determinar las siguientes funciones de transferencia:

$$G_{P11}(s) = \frac{-0.2275}{171.35s^2 + 21.797s + 1} \quad G_{P12}(s) = \frac{0.0729}{278.22s^2 + 25.457s + 1}$$

$$G_{P21}(s) = \frac{-6.5831 \times 10^{-5}}{0.869s^2 + 1.212s + 1} \quad G_{P22}(s) = \frac{-1.1621 \times 10^{-3}}{9.53s^2 + 6.174s + 1}$$

El sistema de desacoplamiento desarrollado es:

$$D_{12}(s) = -\frac{G_{P12}}{G_{P11}} = 0.3204 \left(\frac{171.35s^2 + 21.797s + 1}{278.22s^2 + 25.457s + 1} \right)$$

$$D_{21}(s) = -\frac{G_{P21}}{G_{P22}} = -0.0566 \left(\frac{9.53s^2 + 6.174s + 1}{0.869s^2 + 1.212s + 1} \right)$$

7.3 Simulación a lazo cerrado.

El objetivo de control es estabilizar el cristizador y lograr una *DTC* con un tamaño promedio (L_{43}) deseado, manipulando el flujo de refrigerante q_a y la velocidad de agitación N_r . Se desea obtener una media basada en la masa de cristales por lo que las variables controladas son: L_{43} y T , sus set point's son fijados en $430 \mu m$ y $32^\circ C$ respectivamente.

Los factores de escala son afinados para cada lazo de control, estos son mostrados en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5: Factores de escala para los controladores difusos

$Media - N_r$		$T - q_a$	
Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
k_p	100	k_p	100
k_d	0	k_d	0
k_i	0	k_i	11250
k_u	23	k_u	-0.06

En la Figura 7.7 se muestran la evolución de las variables controladas $Media(4,3)$ y T , la evolución de la temperatura de la chaqueta y la $\sigma(4,3)$.

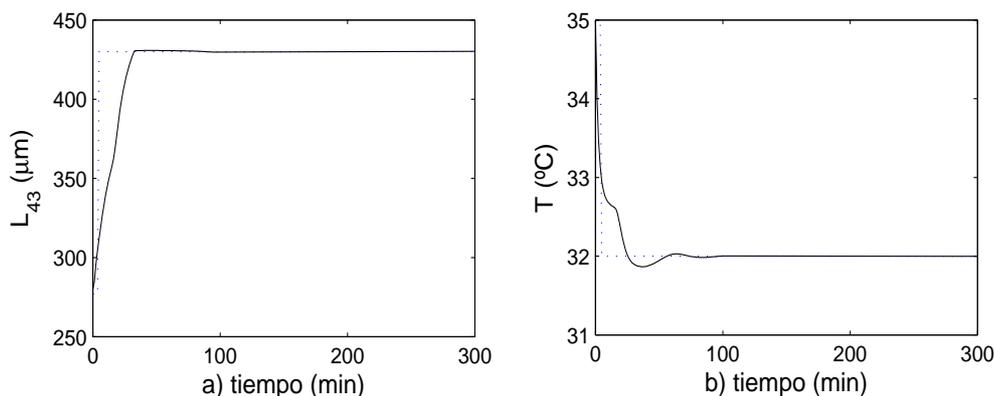


Figura 7.7: Evolución de las variables controladas: a) $Media(4,3)$, b) Temperatura del cristizador.

La Figura 7.8 muestra la evolución de las variables manipuladas N_r y q_a , en donde claramente se observan las restricciones de entrada impuestas a las variables manipuladas.

La Figura 7.9 muestra la evolución de la densidad de población con respecto al tamaño de cristal y respecto al tiempo.

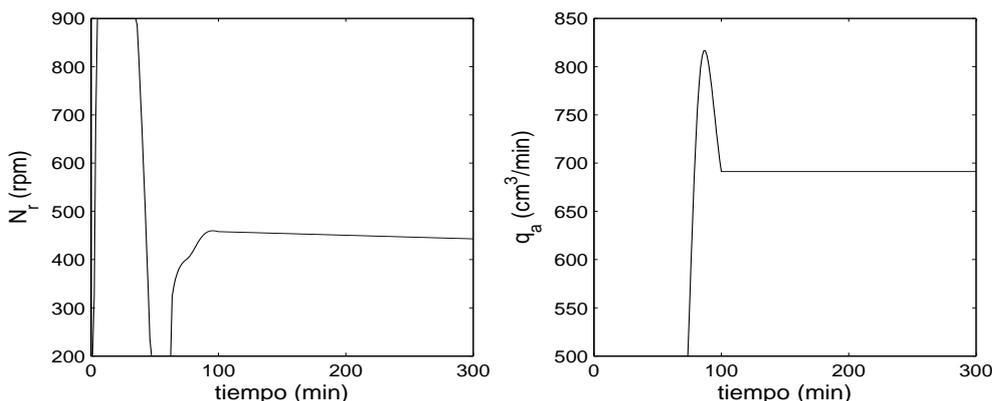


Figura 7.8: Evolución de las variables Manipuladas

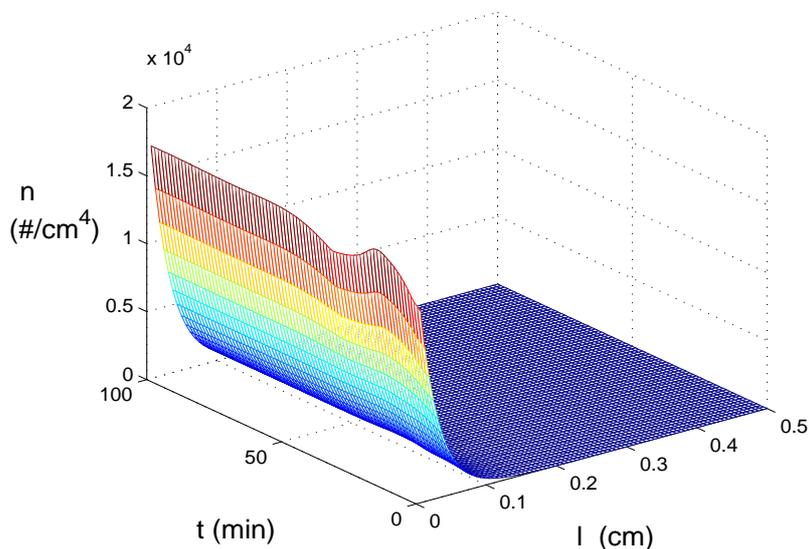


Figura 7.9: DTC de la simulación a lazo cerrado.

7.3.0.1 Discusión (Simulaciones).

Las respuestas a lazo abierto concuerdan con lo que se esperaría en la operación a nivel laboratorio. Al incrementar el flujo de refrigerante la temperatura desciende trayendo consigo el crecimiento de los cristales sembrados. Por otra parte, al incrementar la agitación ocurre la nucleación secundaria haciendo que el tamaño promedio disminuya. Los resultados obtenidos usando el modelo de Salcedo-Estrada (2000) modifico evidencian que es posible generar un algoritmo de control para mantener a la temperatura y media en los valores fijados.

7.4 Resultados Experimentales.

En esta sección se presentan los efectos al hacer cambios en la velocidad de agitación, el tiempo de residencia, la cantidad de semillas y algunas otras variables importantes tales como la densidad del magma, tamaño medio de cristal y temperatura. Los datos experimentales son usados para evaluar el desempeño del modelo.

7.4.1 Experimentos Batch.

Los experimentos batch fueron llevados a cabo con el propósito de verificar el crecimiento de los cristales y aplicar diferentes velocidades de agitación para observar la nucleación secundaria.

7.4.1.1 Experimento 01.

En este experimento se programó un perfil rampa para ir de 38 a 28 °C en 40 minutos, la solución estaba saturada a 32.5 °C, la adición de las semillas se hizo una vez alcanzado este valor de temperatura (a los 15 min). En la Figura 7.10 se muestra la evolución del tamaño promedio de los cristales y el perfil de enfriamiento fijado.

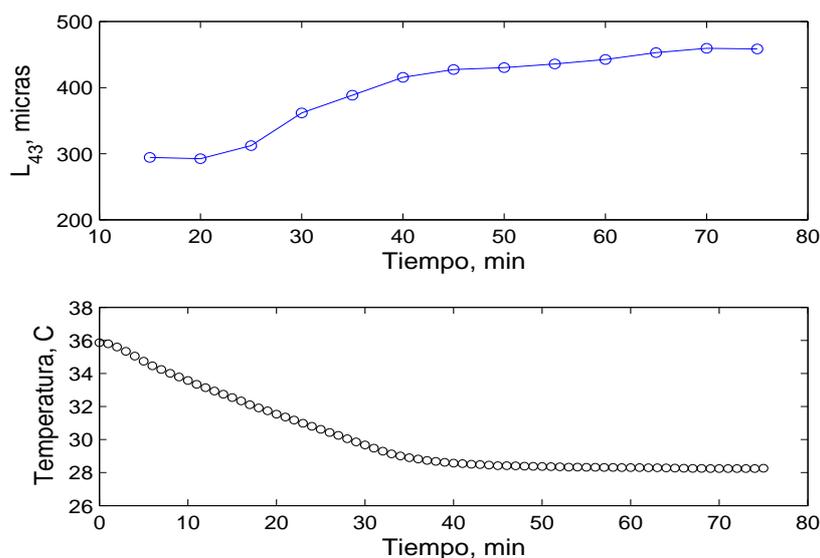


Figura 7.10: Evolución de la L_{43} y de la T en el experimento Batch.

La Figura 7.11 muestra la evolución de la densidad y la sobresaturación para

el experimento batch. El cambio repentino a los 15 minutos es debido a la adición del 1% en volumen de semillas.

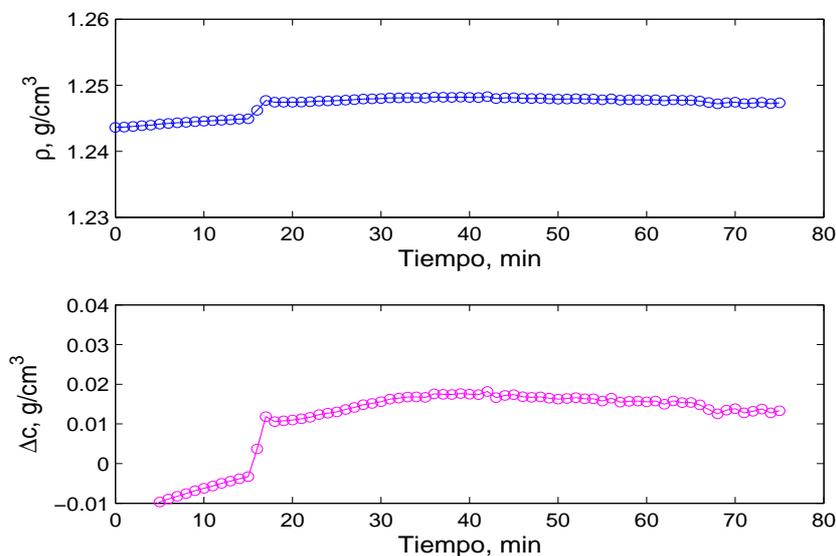


Figura 7.11: Evolución de la ρ y de la Δc en el experimento Batch.

7.4.1.2 Experimento 02.

En este experimento se sembraron cristales de 251 micras, durante los primeros 70 minutos, éstos crecieron hasta alcanzar 345 micras, durante este tiempo se mantuvo una agitación constante de 200 rpm. A partir del minuto 70 se impuso primero un cambio escalón de 200 rpm a 600 rpm y subsecuentemente otros cambios. Todos los cambios impuestos son mostrados en la Figura 7.13. El perfil de enfriamiento fue similar al del experimento 01.

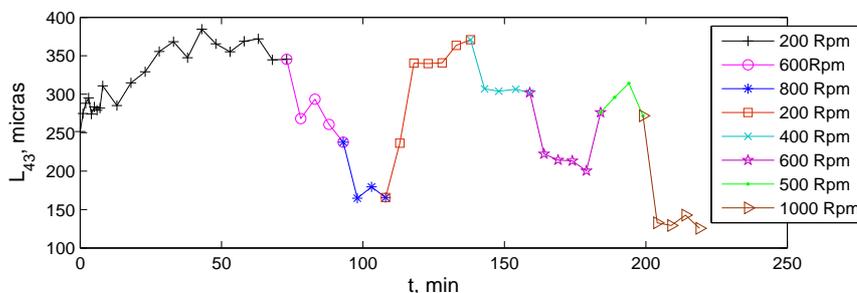


Figura 7.12: Evolución de la L_{43} a diferentes velocidades de agitación del experimento Batch.

En la Figura 7.13 se muestra a la DTC después de 70 minutos para una velocidad de agitación de 200 rpm (tamaño promedio de 379 micras). En los experimentos a 400, 600 y 800 rpm se muestra que el tamaño promedio de los cristales disminuye a 307, 222 y 173 micras respectivamente. Estos resultados demuestran que la nucleación secundaria afecta al tamaño promedio de los cristales y por lo tanto se infiere que la velocidad de agitación puede ser utilizada como variable manipulada para controlar o para hacer un ajuste fino del tamaño promedio de los cristales.

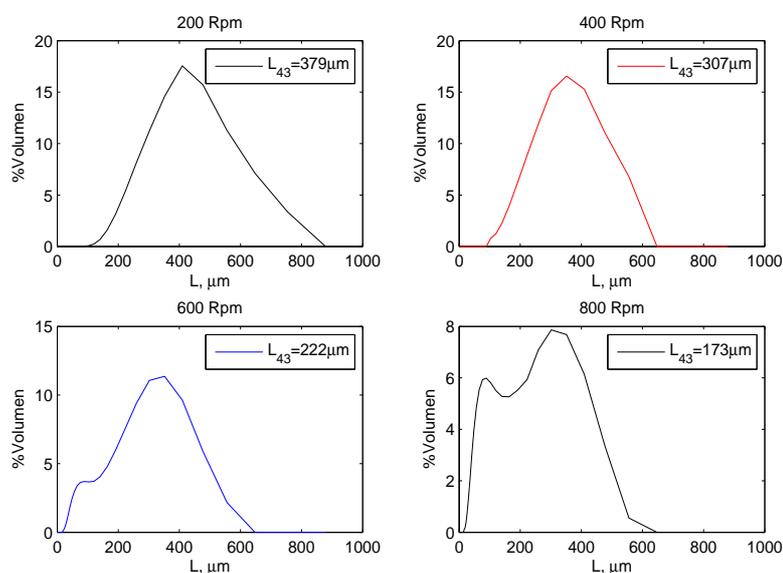


Figura 7.13: DTC a diferentes velocidades de agitación.

La Figura 7.14 muestra las distribuciones de tamaños de cristal para las diferentes velocidades de agitación. Claramente se observa una disminución en el tamaño promedio de los cristales debido a la aparición de nuevos cristales surgidos por los diferentes mecanismos de la nucleación secundaria.

7.4.2 Experimentos-Cristalización continua a lazo abierto.

Estos experimentos fueron diseñados con la finalidad de variar la velocidad de agitación y ver su efecto sobre el tamaño medio de los cristales en cristalización continua. En estos experimentos se controló la temperatura del cristizador y por lo tanto el nivel máximo de sobresaturación, por lo que sólo el lazo del tamaño medio de los cristales se mantuvo abierto.

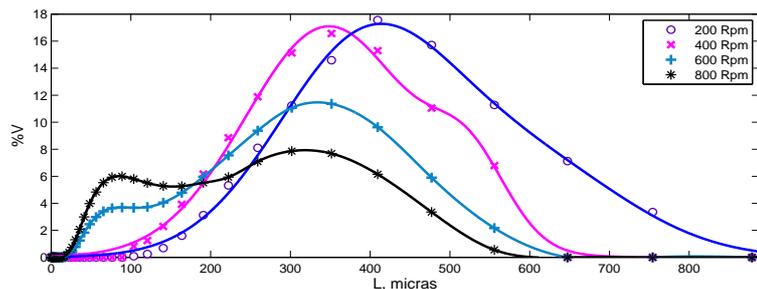


Figura 7.14: DTC en %V a diferentes velocidades de agitación.

7.4.2.1 Experimento a 200 rpm.

En este experimento se sembraron semillas de 290 micras. A partir de la DTC en % volumen, se obtiene información del diámetro promedio y la desviación estándar de las partículas. Las condiciones de temperatura y otros valores importantes se resumen en la Tabla 7.11.

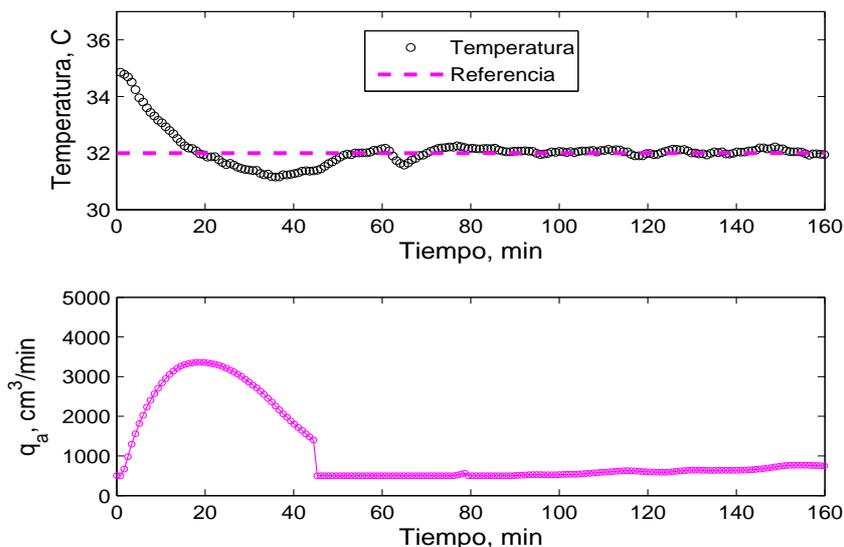


Figura 7.15: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

La Tabla 7.6 muestra los factores de escala del controlador difuso de temperatura.

En la Figura 7.15 se puede observar un sobretiro el cual es producido por un valor grande del factor de escala integral. En las subsecuentes corridas ese valor

Tabla 7.6: Factores de escala para el experimento a 200 rpm.

k_e	k_d	k_i	k_s
25	90	300	-0.15

fue cambiado.

La temperatura de la cuba mostrada en la Figura 7.16 fue mantenida a 35°C).

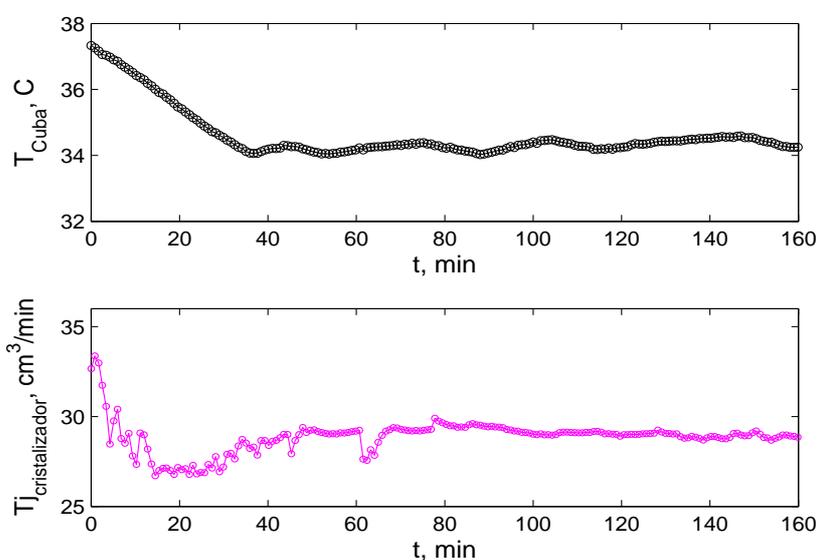


Figura 7.16: Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador.

Al momento de sembrar los cristales, una cantidad considerable de ellos pasa a través del densímetro haciendo que éste realice lecturas muy altas de densidad, sin embargo, a pocos minutos el valor se estabiliza como lo muestra la Figura 7.17. Debido que la sobresaturación se calculó por medio de las mediciones de densidad, ésta se ve entonces afectada. Sin embargo, por la tendencia de la sobresaturación se puede inferir la sobresaturación correcta.

La Figura 7.18 muestra la evolución del tamaño promedio de los cristales a una velocidad de agitación constante de 200 rpm. Debido a que el tiempo de residencia para este experimento fue bajo (4 minutos) y a que la sobresaturación era alta ($0.012 g/cm^3$), el tamaño medio de los cristales se vio afectado y se produjeron

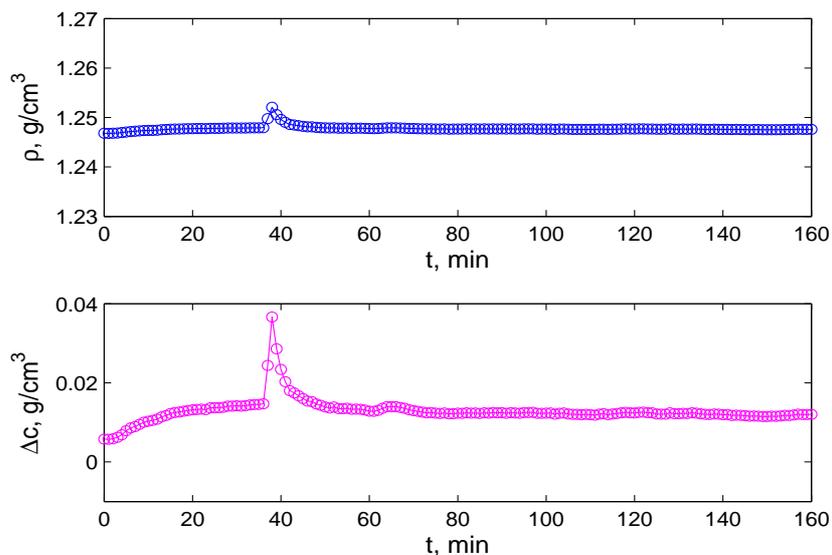


Figura 7.17: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 200 rpm.

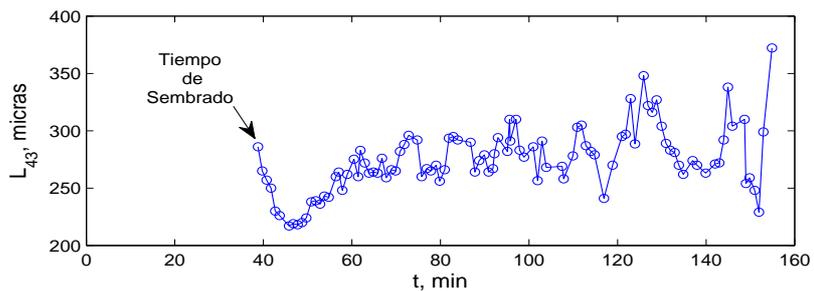


Figura 7.18: Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 200 rpm.

oscilaciones las cuales como ya se ha mencionado en los capítulos anteriores son inestabilidades del sistema.

7.4.2.2 Experimento a 300 rpm.

En la Figura 7.19 se puede observar que el controlador difuso mantiene el valor fijado de temperatura, se hizo un cambio de setpoint a los 50 minutos.

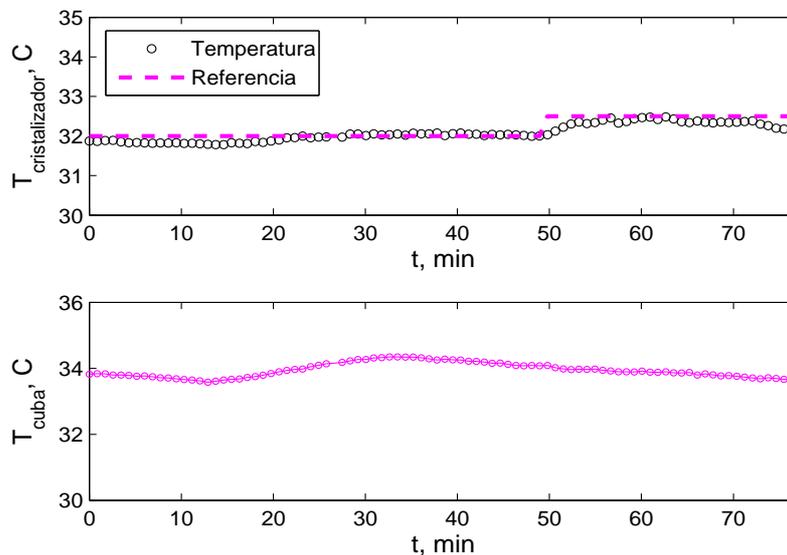


Figura 7.19: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

En la Figura 7.20 se puede observar que durante la corrida se mantiene un valor practicamente constante de la sobresaturación, dicho valor es 0.08 g/cm^3 .

En la Figura 7.21 se pueden observar al igual que en el experimento a 200 rpm que las oscilaciones sostenidas o inestabilidades permanecen en el sistema a estas condiciones. Esto deja en claro que se debe delimitar o saturar la velocidad de agitación en un sistema de control en donde se esté manipulando esta variable.

Para esta corrida se utilizaron los factores de escala mostrados en la Tabla 7.7 para controlador difuso de temperatura del cristalizador.

Tabla 7.7: Factores de escala para el experimento a 300 rpm.

k_e	k_d	k_i	k_s
25	90	200	-0.15

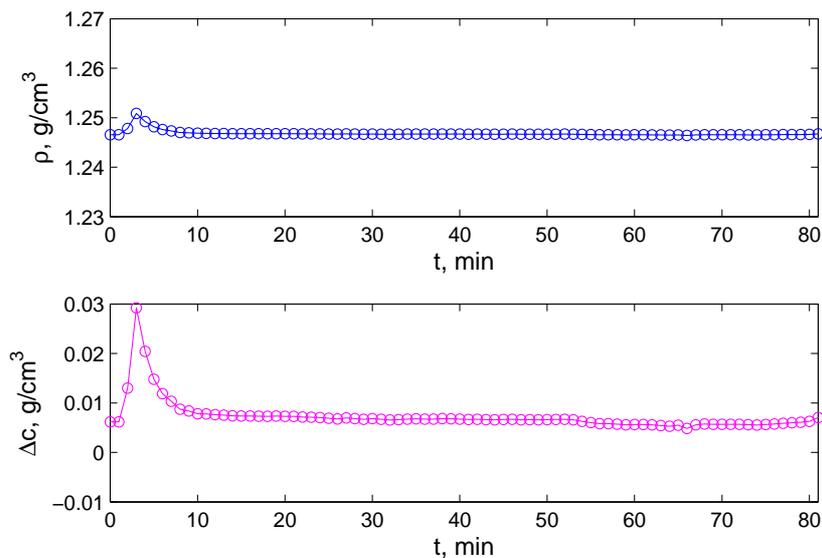


Figura 7.20: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 300 rpm.

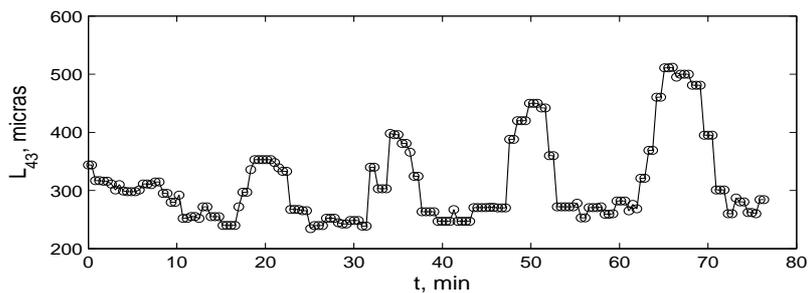


Figura 7.21: Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 300 rpm.

7.4.2.3 Experimento a 400 rpm.

En el primer experimento a 400 rpm se manejó un tiempo de residencia de 4 minutos y se observó que los ciclos límite disminuyen casi hasta desaparecer. Sin embargo, no se apreció un crecimiento considerable de los cristales por lo que se planteó aumentar el tiempo de residencia el cual fue finalmente fijado en 10 minutos.

En este experimento se tuvo un problema con el programa de computadora. El programa estaba próximo a alcanzar el valor fijado de temperatura, sin embargo, éste arrojó un error y al reiniciarlo la temperatura del cristalizador estaba por

debajo del valor fijado. Sin embargo, como se observa en la Figura 7.22, la temperatura de referencia es alcanzada y mantenida en un intervalo de tiempo corto.

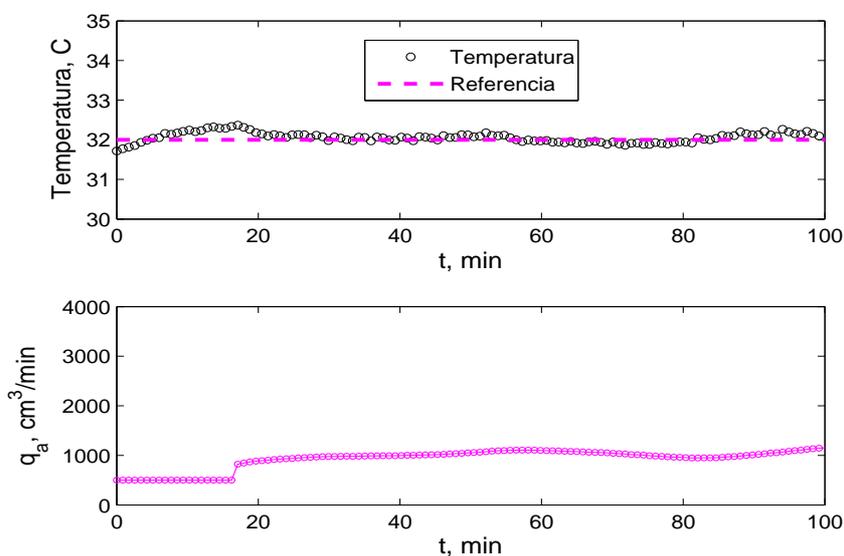


Figura 7.22: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

En las Figuras 7.23 y 7.24 se observa al igual que en el experimento anterior que la temperatura de la cuba permaneció por debajo de la temperatura de saturación de la solución y que la sobresaturación también permanece constante al controlar tanto la temperatura de la cuba como la del cristalizador.

En la Figura 7.25 se puede observar que las oscilaciones prácticamente han desaparecido y un valor de estado estable es prácticamente logrado a los 100 minutos.

La estabilización del tamaño promedio de cristales es atribuida a que una agitación de 400 rpm es suficiente para mantener a los cristales en suspensión y para que crezcan homogéneamente evitando las sobresaturaciones locales y promoviendo a que el sistema permanezca dentro de la zona metaestable.

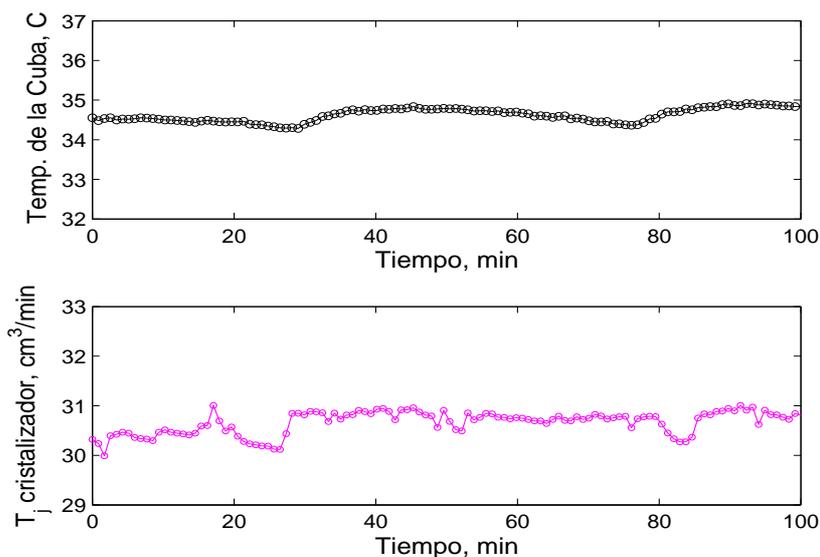


Figura 7.23: Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 400$.

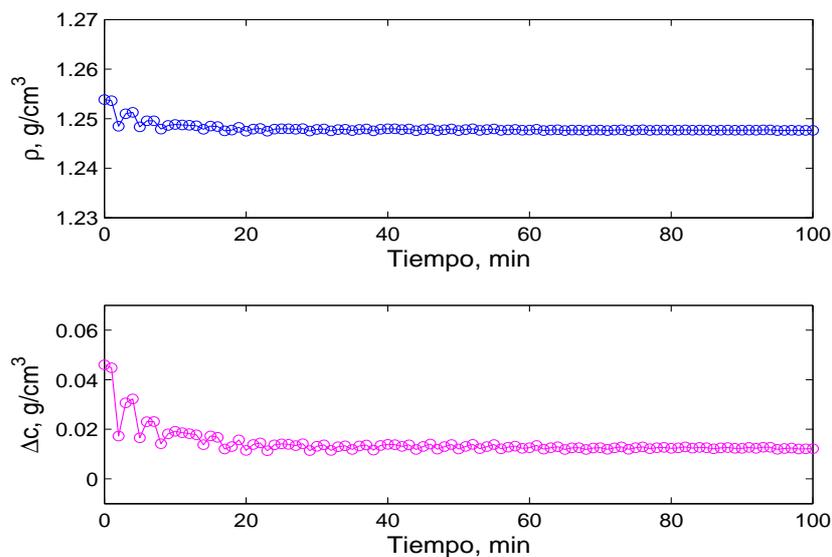


Figura 7.24: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 400 rpm.

Para esta corrida se utilizaron los factores de escala mostrados en la Tabla 7.8.

Una vez obtenidos estos datos, se procedió a verificar si el modelo matemático capturaba la dinámica del sistema, para lo cual se fijaron las mismas condiciones de la corrida en los parámetros del modelo, los resultados son mostrados en

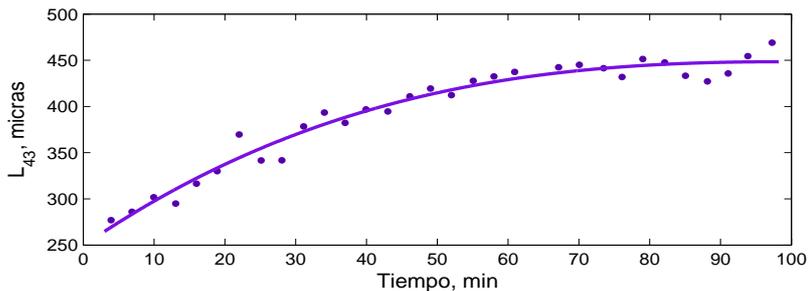


Figura 7.25: Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 400 rpm.

Tabla 7.8: Factores de escala para el experimento a 400 rpm.

k_e	k_d	k_i	k_s
25	90	200	-0.15

la Figura 7.26. La discrepancia entre los datos experimentales y el modelo es atribuida a las incertidumbres en los parámetros de las cinéticas de cristalización.

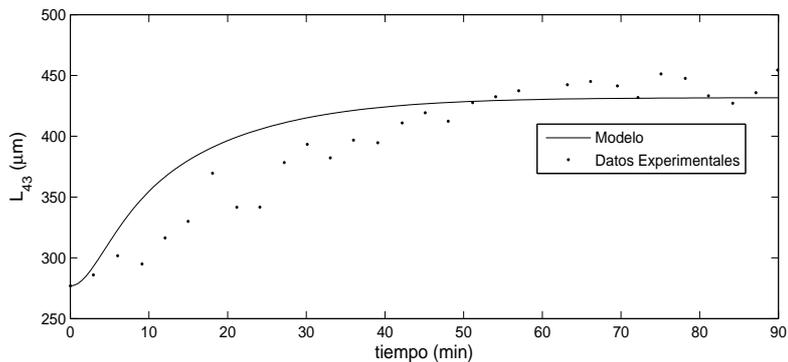


Figura 7.26: Comparación entre los datos experimentales y el modelo dinámico.

7.4.2.4 Experimento a 500 rpm.

A partir del experimento anterior los flujos de entrada y salida del cristalizador se disminuyeron de 10.4 a 4.2 *ml/seg*, por lo tanto, los parámetros del controlador se debieron haber reajustado. Sin embargo, se pensó que con estos parámetros se mantendría a la temperatura en el valor fijado. En la Figura 7.27 se muestra que el controlador opera adecuadamente, pero si la temperatura baja mucho más allá del valor de referencia se requiere un tiempo considerablemente grande para regresar a dicho valor de referencia (el valor del factor de escala integral es muy grande), por lo que fue necesario reajustar los factores de escala.

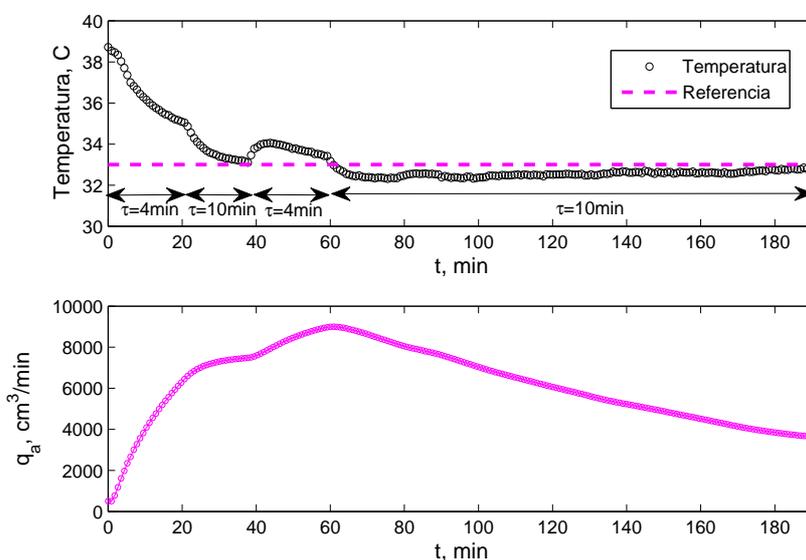


Figura 7.27: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

La Figura 7.28 muestra que hasta que la cuba de preparación ha alcanzado un valor de temperatura por debajo de la temperatura de saturación, se lleva a cabo el sembrado. Esto ocurre en el minuto 90. La Figura 7.29 muestra que la sobresaturación permanece constante y los pequeños picos son generados debido a la inclusión de burbujas en el sistema.

La Figura 7.30 muestra la evolución del tamaño de los cristales. Se puede apreciar que aunque parece haber oscilaciones, un valor de estado estable es alcanzado.

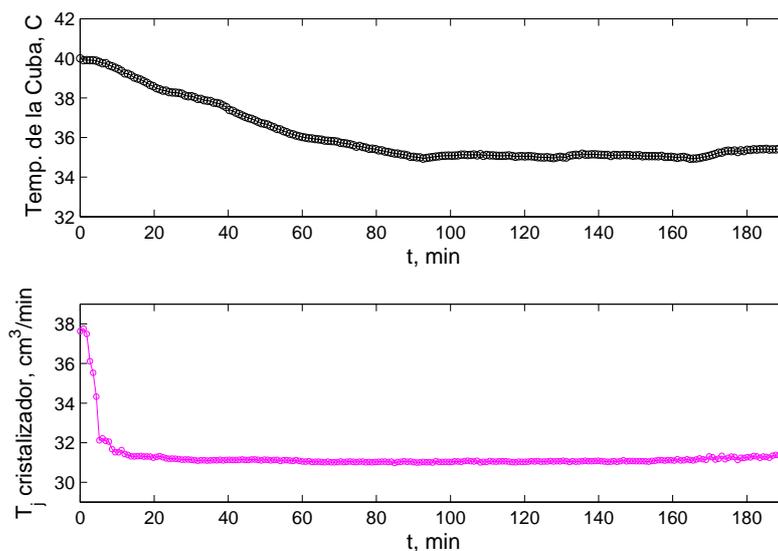


Figura 7.28: Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristizador a $N = 500$.

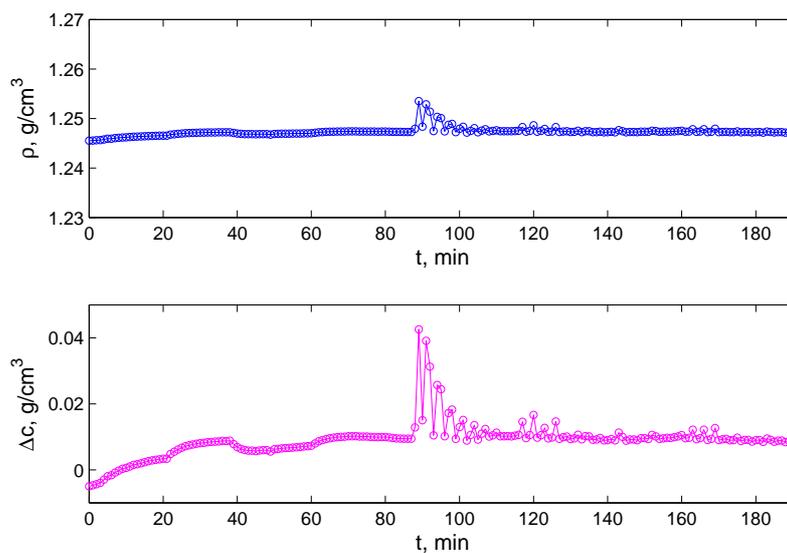


Figura 7.29: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristizador para la corrida a 500 rpm.

Para esta corrida se utilizaron los factores de escala mostrados en la Tabla 7.9.

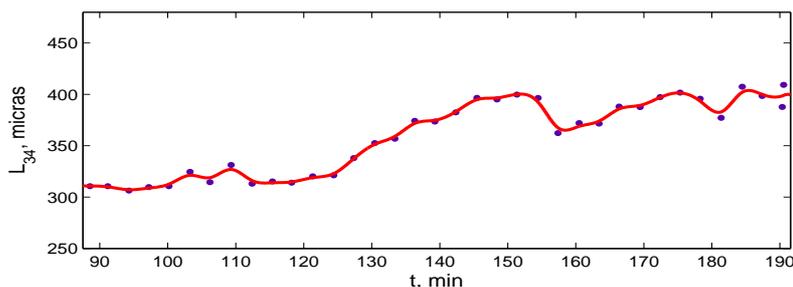


Figura 7.30: Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 500 rpm.

Tabla 7.9: Factores de escala para el experimento a 500 rpm.

k_e	k_d	k_i	k_s
25	90	200	-0.15

7.4.3 Experimento a 600 rpm.

La evolución de la temperatura para este experimento es mostrada en la Figura 7.31. En esta figura, es posible observar que aunque la temperatura está muy cercana al valor deseado, éste es logrado después de un tiempo corto.

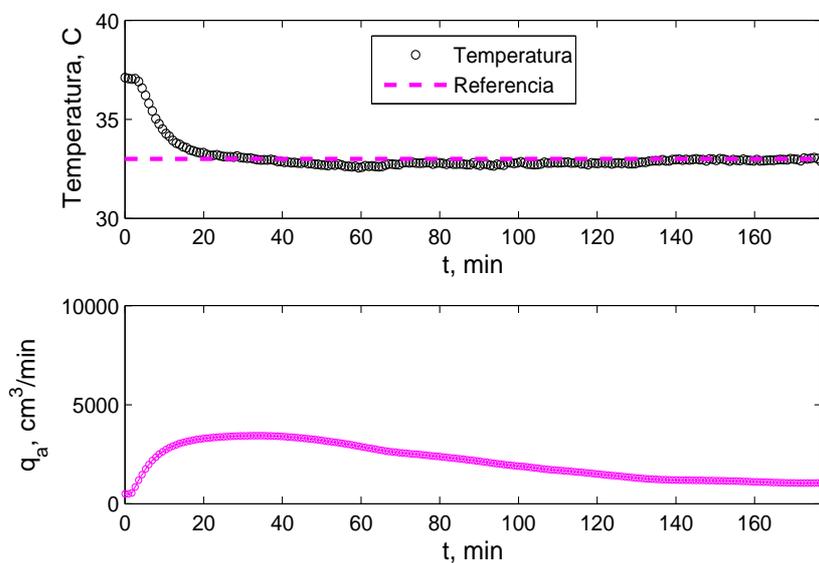


Figura 7.31: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

La Figura 7.32 muestra que una temperatura de la solución menor a la de saturación fue alcanzada a los 58 minutos, momento en el cual se hizo el sembrado.

El sembrado a su vez se realizó cuando se tenía una sobresaturación constante de 0.011 g/cm^3 (ver Figura 7.33).

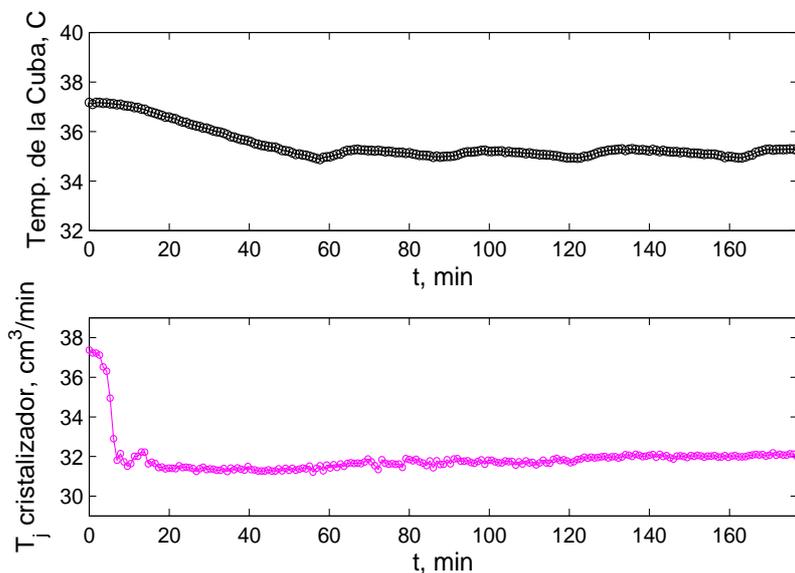


Figura 7.32: Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 600$.

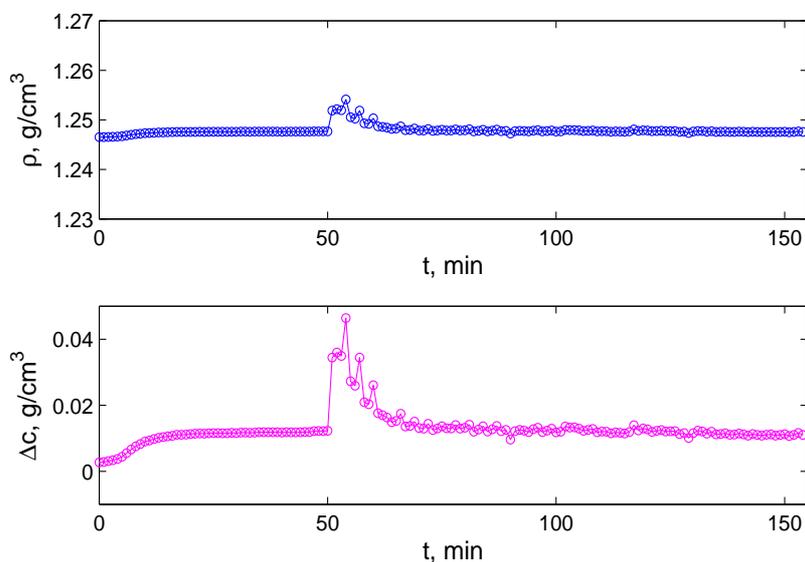


Figura 7.33: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 600 rpm.

En la Figura 7.34 se observa que el sistema permanece dentro de la zona metaestable, ya que el sistema se estabiliza en un valor promedio de 370 micras.

Cabe destacar que a esta velocidad de agitación los cristales crecen, pero se observó la aparición de nuevos cristales los cuales contribuyen a la disminución del tamaño promedio, respecto a las corridas a 400 y 500 *rpm*.

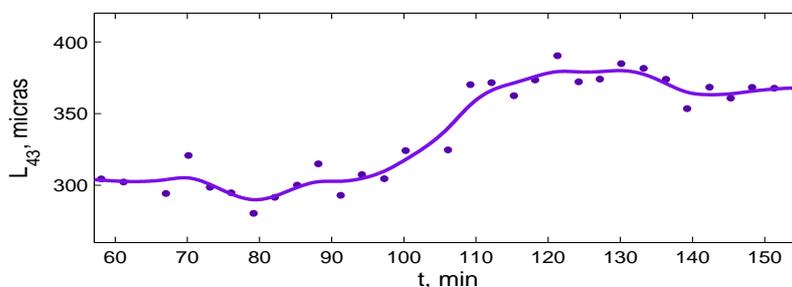


Figura 7.34: Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 600 *rpm*.

En este experimento se utilizaron los parámetros mostrados en la Tabla 7.10 para controlador difuso de temperatura.

Tabla 7.10: Factores de escala para el experimento a 600 *rpm*.

k_e	k_d	k_i	k_s
25	90	200	-0.15

7.4.4 Experimento a 1000 *rpm*.

Esta corrida se hizo con el propósito de verificar si a altas velocidades de agitación, no había problemas con la inclusión de partículas en la corriente de salida. Esto debido a que una gran cantidad de burbujas deteriora las mediciones en línea de la DTC y por lo tanto evita que los controladores operen adecuadamente. Los factores de escala del controlador de temperatura fueron fijados con los mismos valores que en los experimentos a 300, 400, 500 y 600 *rpm*. La Figura 7.35 muestra la temperatura del cristalizador bajo control difuso.

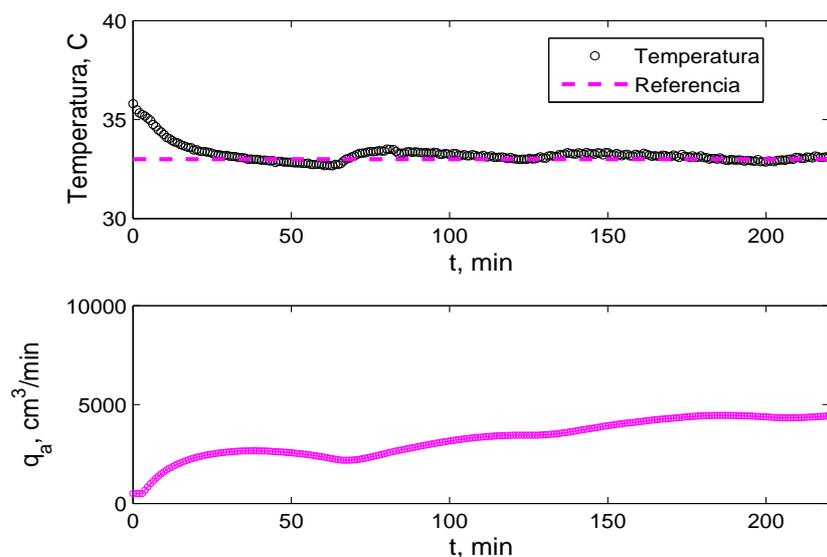


Figura 7.35: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

La temperatura de la chaqueta de la cuba es mantenida por debajo de $37.5\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 7.36).

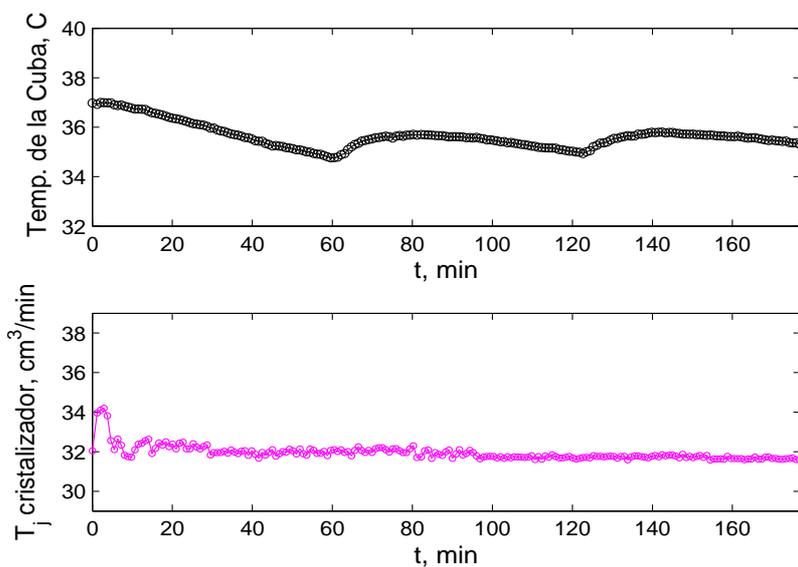


Figura 7.36: Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a $N = 1000$.

En la Figura 7.37 se muestra la densidad y la sobresaturación en este experi-

mento. En esta figura se puede observar que debido a la alta agitación se producen burbujas las cuales afectan las mediciones. Así mismo, las mediciones de tamaño medio de cristal también se ven afectadas (Figura 7.38).

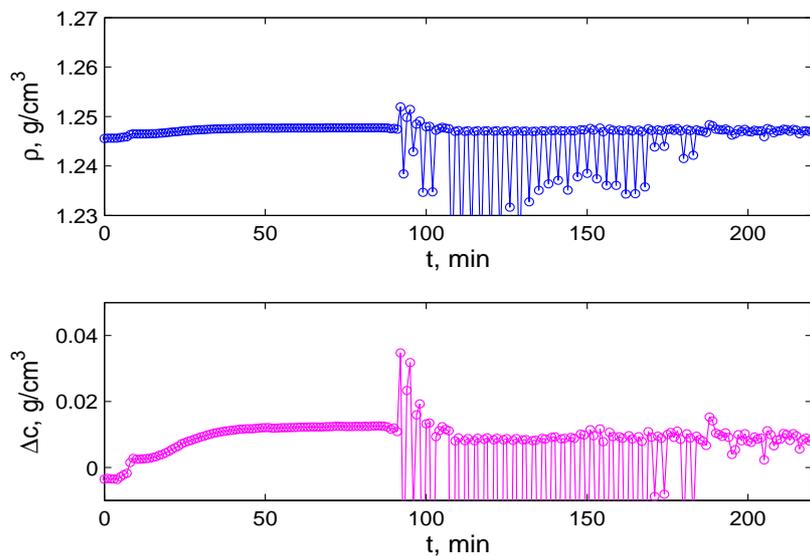


Figura 7.37: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida a 1000 rpm.

La Figura 7.38 ilustra la evolución del tamaño de los cristales la cual tiende a disminuir, sin embargo, la inclusión de las burbujas en el sistema afecta al monitoreo de esta variable. Con los datos de esta corrida se decidió saturar la velocidad de agitación a 900 rpm.

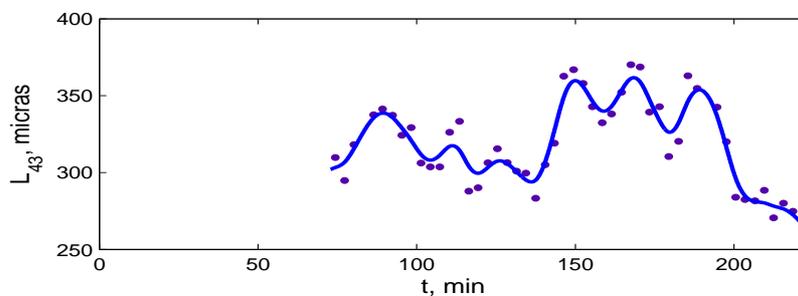


Figura 7.38: Gráficas de la evolución del tamaño medio de los cristales a 1000 rpm.

La Tabla 7.11 resume los experimentos realizados en el cristalizador continuo a lazo abierto.

Tabla 7.11: Resumen de los experimentos a lazo abierto.

<i>Experimento</i>	<i>rpm</i>	T^*	$T_{setpoint}$	τ	$\Delta c_{promedio}$	L_{43} Inicial	ΔL_{43} a 80min
1	200	35	32	4	0.012	286	-
2	300	34.5	32	4	0.008	344	-
3	400	35	32	10	0.012	286	174
4	500	35.7	33	10	0.01	311	91
5	600	35.7	33	10	0.011	304	64
6	1000	35.7	33	10	0.01	310	32

7.4.5 Discusión.

La metodología seguida para las simulaciones a lazo abierto tomó en cuenta diferentes cambios en la velocidad de agitación. Estos experimentos con sembrado fueron llevados a cabo para determinar las características del proceso para implementar los controladores difusos. Fueron llevados a cabo seis experimentos a diferentes velocidades. En los primeros dos experimentos fueron observadas inestabilidades, las cuales se presentaron en forma de oscilaciones sostenidas (ver Figuras 7.18 y 7.21); estas oscilaciones fueron atribuidas a que con una baja agitación el sistema alcanzaba la zona inestable. En los subsecuentes experimentos se observó que las oscilaciones prácticamente desaparecían (ver Figuras 7.25, 7.30 y 7.34, sin embargo, el intervalo de agitación se acotó hasta 900 rpm debido a la inclusión de burbujas en el sistema a velocidades de agitación superiores. Además de estabilizar el sistema por medio de la agitación, se observó que al incrementar la agitación, el tamaño medio de los cristales disminuía. La distribución de tamaño de partícula en cada experimento fue medida cada tres minutos y ésta varió entre 286 y 460 micras. La concentración fue mantenida dentro de la zona metaestable por medio del controlador difuso de temperatura.

Los experimentos en cristalización con sembrado fueron caracterizados por el crecimiento de las semillas acompañados de la nucleación secundaria debida

principalmente a las colisiones cristal-impulsor. El conjunto de experimentos fueron llevados a cabo con una adición constante de semillas expresada como el 1% de la masa inicial de sulfato de amonio en la solución. El tiempo de residencia fue cambiado de 4 a 10 min debido a que 4 minutos no era tiempo suficiente para observar un crecimiento apreciable de los cristales. La sobresaturación se mantuvo constante durante cada experimento (ver Figuras 7.17, 7.20, 7.24, 7.29, 7.33 y 7.37); al tiempo de adición de las semillas se observó un pico en la evolución de la sobresaturación.

La nucleación secundaria fue claramente observada en la distribución basada en volumen en el intervalo de 400 a 700 revoluciones por minuto. Para prevenir la nucleación primaria homogénea se diseñó un controlador de temperatura, con el cual se operó el cristizador dentro de la zona metaestable. El controlador se diseñó para que tuviera una acción lenta de control ya que con un cambio brusco en la acción de control, el controlador tardaba mucho en alcanzar el valor deseado (Figura 7.27). En las últimas corridas, se puede observar (ver Figuras 7.31 y 7.35), que la variable manipulada nunca se satura. Esto sugiere que el diseño del controlador difuso se eligió apropiadamente como algoritmo de control para el sistema.

Con los resultados presentados en la Subsección 7.4.2, se pudo concluir que era factible desarrollar un controlador capaz de estabilizar el sistema y hacer un ajuste fino en el tamaño medio de cristal.

7.5 Corridas a lazo cerrado.

Con los resultados de la Sección 7.4 se observó que la agitación es una variable que afecta a la distribución de tamaño de cristal y al tamaño del final de los cristales, se generó el lazo de control para controlar el tamaño medio de los cristales manipulando la velocidad de agitación. Se implementó un sistema anti-resetwindup con el propósito de tener la variable manipulada cercana al valor de saturación cuando se encontrara la variable en los límites impuestos.

7.5.1 Configuración del equipo.

El equipo fue configurado como se muestra en la Figura 7.39 con el fin de llevar a cabo las corridas experimentales a lazo cerrado.

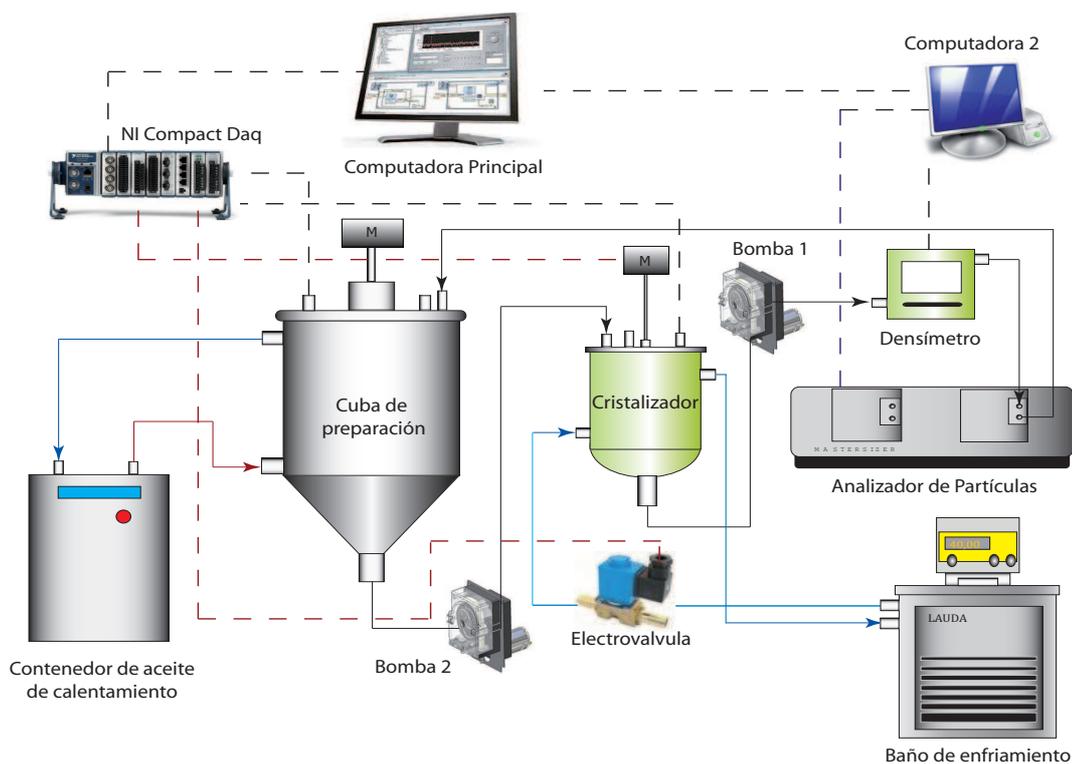


Figura 7.39: Configuración del equipo.

7.5.2 Experimento 01.

En la primera corrida se consideró estabilizar el cristalizador a un setpoint de temperatura $T = 31.5^{\circ}\text{C}$. Se sembraron semillas con una media de 283 micras y

se designó un setpoint de 400 micras y una vez alcanzado el valor se impuso un cambio de setpoint negativo de 50 micras. La implementación del sistema anti-windup fue exitosa. En la Figura 7.40 se muestra la evolución de la media usando control difuso (Figura 7.40 a)) y la variable manipulada N_r (Figura 7.40 b)), cabe señalar que la corrida terminó prematuramente debido a una falla en el programa. Sin embargo, es claro el efecto de la agitación al disminuir el tamaño promedio de los cristales.

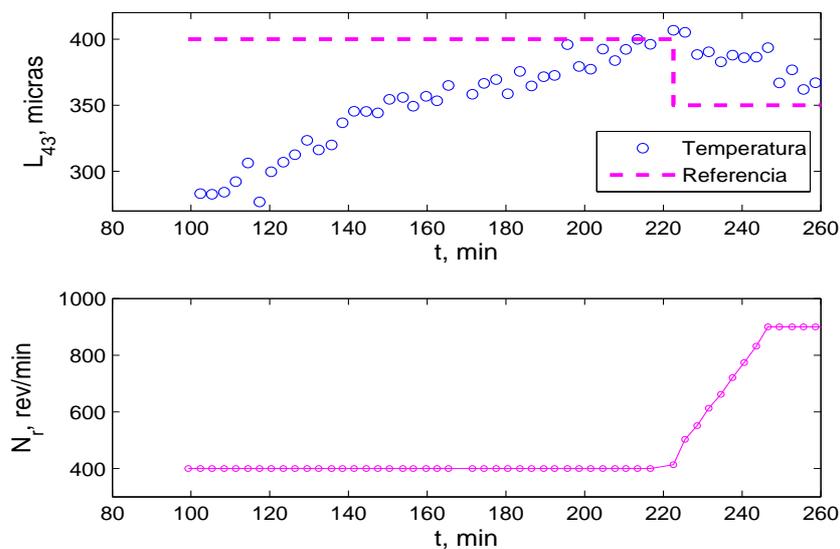


Figura 7.40: Gráfica de la evolución de L_{43} bajo control difuso.

Para el lazo de control de la temperatura, la Figura 7.41 muestra que una vez afinado el controlador fue exitosa la implementación ya que el valor deseado es alcanzado y mantenido durante la corrida.

En este experimento se utilizaron los parámetros mostrados en la Tabla 7.12 para los controladores difusos.

Tabla 7.12: Factores de escala para el experimento a lazo cerrado 01

Controlador	k_e	k_d	k_i	k_s	k_r
Media	100	100	-15	1	0.5
Temperatura	25	90	200	-0.15	-

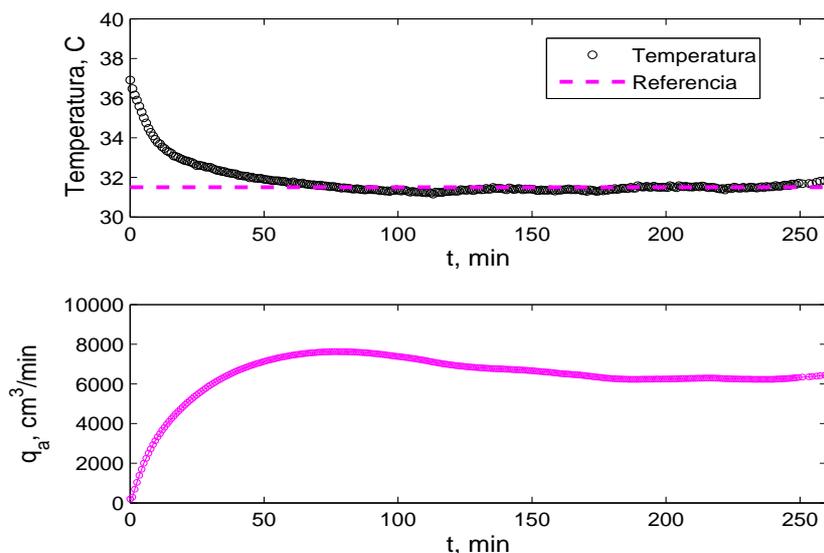


Figura 7.41: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

7.5.3 Experimento 02.

En la segunda corrida se consideró estabilizar el cristalizador a un setpoint de temperatura $T = 32^\circ\text{C}$. Se sembraron semillas con una media de 324 micras y se designó un setpoint de 400 micras. Una vez alcanzado el valor se mantuvo el sistema en ese valor por 100 minutos y posteriormente se impuso un cambio de setpoint negativo de 30 micras.

En esta última corrida se demuestra la capacidad de los controladores difusos diseñados para seguir al valor deseado en presencia de restricciones de entrada. La Figura 7.42 muestra que los parámetros de ajuste del controlador de la temperatura estabilizan al sistema en un tiempo relativamente corto.

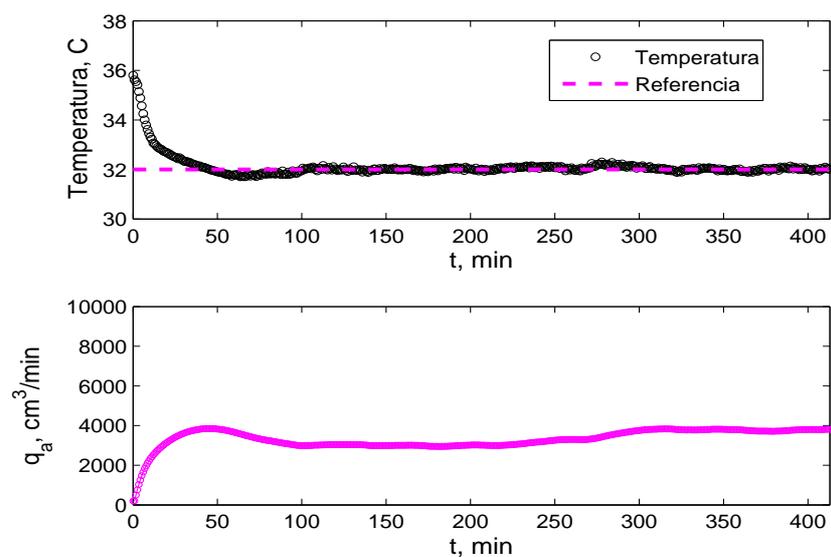


Figura 7.42: Gráficas de la variable manipulada (q_a) y la variable controlada (T) bajo control difuso.

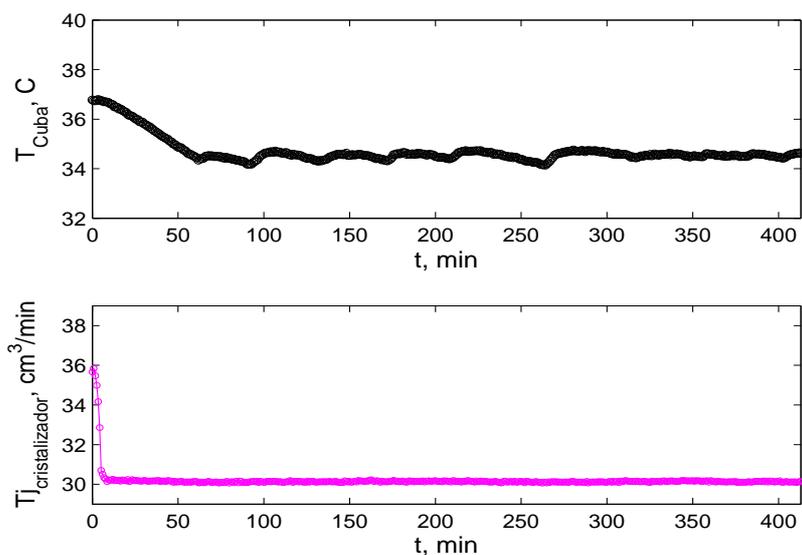


Figura 7.43: Gráficas de la temperatura en la Cuba y de la salida de la chaqueta del cristalizador a lazo cerrado.

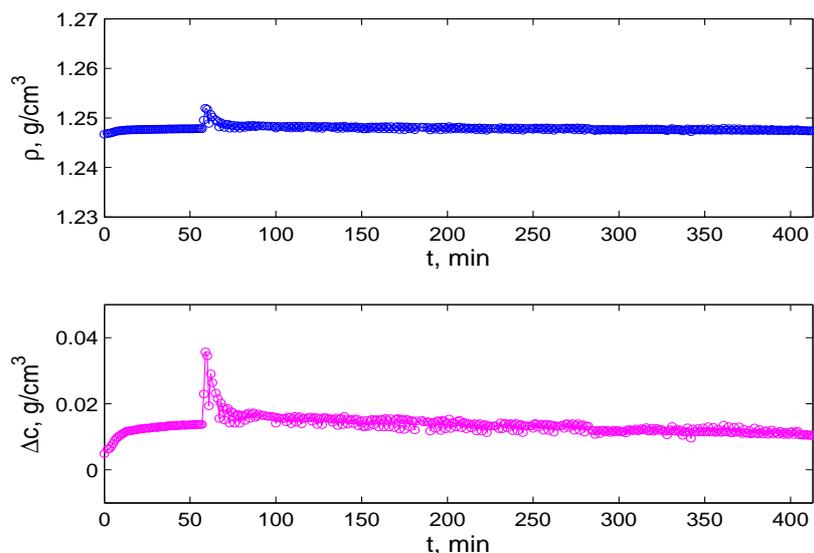


Figura 7.44: Gráficas de la densidad y la sobresaturación en el cristalizador para la corrida 02 a lazo cerrado.

En la Figura 7.45 se muestra la evolución de la media usando control difuso (gráfica de arriba) y la variable manipulada N_r (gráfica de abajo). Claramente el controlador difuso lleva a la señal de salida controlada de un valor fijado a otro.

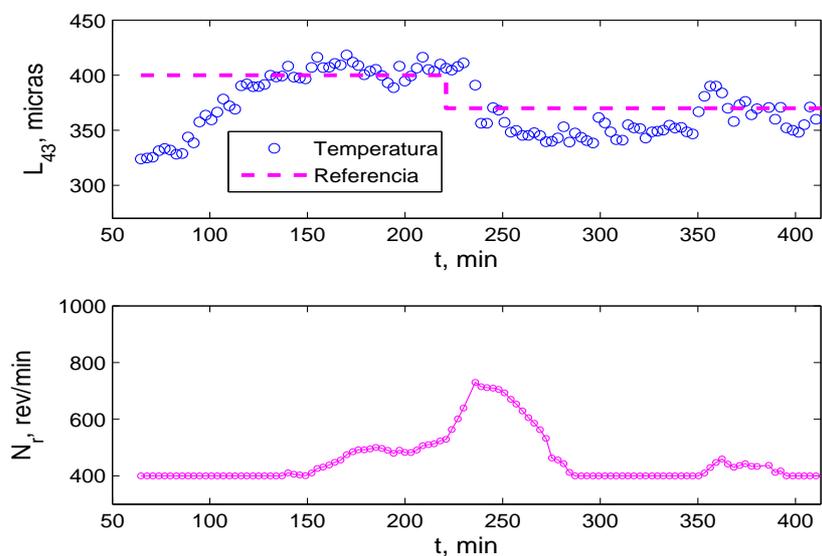


Figura 7.45: Gráfica de la evolución de L_{43} y de la velocidad de agitación bajo control difuso.

En la Figura 7.45 se muestra cómo a 130 minutos el controlador ya ha alcanzado el valor deseado y éste es mantenido por un intervalo de 90 minutos aproximadamente; posteriormente se le impone un cambio de setpoint al sistema y se puede observar como el controlador inmediatamente manda la señal de que se incremente la velocidad de agitación. El tamaño medio de los cristales no tarda demasiado en disminuir y finalmente una vez que se ha bajado mas allá del nuevo setpoint, el controlador manda la señal de disminuir la agitación.

Para este experimento se utilizaron los parámetros mostrados en la Tabla 7.13 para los controladores difusos.

Tabla 7.13: Factores de escala para el experimento a lazo cerrado 02

Controlador	k_e	k_d	k_i	k_s	k_r
Media	100	100	-15	1	0.5
Temperatura	25	90	200	-0.15	-

CAPÍTULO 8

Conclusiones

En este capítulo se enumeran las conclusiones de este trabajo y finalmente se plantean algunas recomendaciones para trabajos futuros.

8.1 Conclusiones

En este trabajo, se consideró el control del proceso de cristalización para el sistema sulfato de amonio-agua. La metodología propuesta contempló la implementación de un sistema de control del tamaño medio de cristal y de la temperatura del cristizador. Fue requerido un modelo matemático y experimentos a nivel laboratorio para probar el sistema de control desarrollado. Los experimentos fueron llevados a cabo en un cristizador de 3 Lt de capacidad. Se lograron mediciones precisas del tamaño medio de cristal utilizando la técnica de difracción láser. La concentración de solución fue medida a través de una correlación en función de la densidad y la temperatura. Las temperaturas del equipo fueron medidas usando termopares tipo J.

El modelo dinámico de la cristalización continua caracterizado por los balances de población fue utilizado para analizar la dinámica y estabilidad del sistema así como para la identificación de los objetivos de control.

El análisis de estabilidad suministró información valiosa sobre la región estable para la operación del cristizador. Dicha región es la zona metaestable del sistema.

Se comprobó que la cinética de nucleación propuesta por Salcedo-Estrada (2000) no describió adecuadamente el fenómeno de la nucleación secundaria, sin embargo, ésta fue útil ya que se modificó y con ello se desarrolló el sistema de control.

Se generaron dos controladores difusos, uno para el control de la temperatura y otro para control del tamaño medio de los cristales. Éstos se implementaron tanto en el modelo matemático como en el equipo experimental y se ajustaron sus factores de escala. En las corridas experimentales fue necesaria la implementación de un sistema Anti-Reset Windup en el lazo de control de la temperatura.

De las corridas experimentales se puede concluir que: a) Se produjeron oscilaciones en la DTC debido a la baja agitación, b) La velocidad de agitación afecta a

la DTC, c) Los ciclos límite se atenuaron al incrementar la velocidad de agitación y al mantenerla en el intervalo de 400 a 900 rpm, d) con la nucleación secundaria se produjeron nuevas semillas.

El modelo logró capturar la dinámica del sistema, sin embargo, se mostró cierta discrepancia entre los datos experimentales y el modelo teórico, esto fue atribuido a las incertidumbres en los parámetros del modelo.

La metodología propuesta fue aplicada exitosamente al proceso de cristalización continua el cual exhibe un comportamiento inestable (comportamiento oscilatorio) a lazo abierto bajo ciertas condiciones. El objetivo de la tesis fue satisfecho ya que el sistema de control desarrollado logró mantener el tamaño medio de los cristales en los valores fijados. Así, los resultados teóricos y experimentales proveen información valiosa para la implementación del sistema de control en sistemas a mayor escala.

8.2 Recomendaciones

En este trabajo, se encontró que las cinéticas propuestas no capturaban la dinámica del proceso continuo de cristalización para el sistema sulfato de amonio-agua, por lo cual es necesario contar con las cinéticas de nucleación y crecimiento que tomen en cuenta los fenómenos de desgaste por el lado de la nucleación y de la dispersión para el crecimiento.

Un reto que prevalece en los cristalizadores industriales es el desarrollo e instalación de sensores más simples y más baratos de la medición de la DTC, de la concentración y de sobresaturación en sistemas con partículas. Este punto se vuelve importante si desea verificar y desarrollar un modelo dinámico más detallado. Una técnica atractiva por ejemplo es la de detección de imágenes para la medición de la DTC.

Con un modelo dinámico más detallado, se podrían implementar una variedad de técnicas de control y verificar las ventajas y desventajas de cada utilizando

dicho modelo.

Sería interesante trabajar con diferentes sustancias a cristalizar y verificar si es aplicable el algoritmo de control.

En la del equipo experimental surgieron algunos inconvenientes, por ejemplo, el controlador de temperatura de aceite de calentamiento de la cuba no funcionó adecuadamente a bajas temperaturas (10-35 °C) y por lo tanto el equipo se operó en forma semi-manual. Así que se propone remplazar este equipo o implementarle un sistema de control mejorado. Por otra parte se tuvieron problemas con la mediciones de tamaño de cristal, ya que el Mastersizer solo pudo medir adecuadamente en cierto intervalo de flujo (de 12 a 20 ml/s), esto impide la medición en línea al manejar tiempos de residencia mayores. Por lo que se sugiere explorar otras técnicas de medición (análisis de imágenes, espectroscopia acústica, etc.).

REFERENCIAS

- Aguilar-Madera, C. G. (2008). *Aplicación del control difuso en el proceso de cristalización utilizando desacomplamiento difuso*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 29
- Allen, T. (1997). *Powder Sampling and Particle Size Measurements. Particle Size Measurements vol 1, 5th Ed.* Chapman & Hall, London. 35
- Antunes, A. J. B.; Pereira, J. A. F. R. y Fileti, A. M. F. (2005). «Fuzzy Control of a PMMA batch reactor: Development and Experimental Testing». *Computers and Chemical Engineering*, **30**, pp. 268–276. 64
- Barth, H. G. y Flippen, R. B. (1995). «Particle Size Analysis». *Anal. Chem.*, **67(12)**, pp. 257–272. 35
- Bequette, W. (2003). *Process Control: Modeling, Design and Simulation*. Prentice Hall. 75
- Braatz, R. D. (2002). «Advanced control of crystallization processes». *Annual reviews in control*, **26**, pp. 87–99. 30
- Bravi, M. y Chianese, A. (2003). «Neuro-Fuzzy Control of a Continuous Cooled MSMR Crystallizer». *Chemical Engineering & Technology*, **23(3)**, pp. 262–266. 5, 29
- Briesen, H. (2006). «Simulation of crystal size and shape by means of a reduced two-dimensional population balance model». *Chemical Engineering Science*, **61**, pp. 104–112. 54

-
- Chianese, A.; Berardino, F. Di y Jones, A. G. (1993). «On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer». *Chemical Engineering Science*, **48**, pp. 551–560. 22
- Chiu, T. y Christofides, P. D. (1999). «Nonlinear Control of Particulate Processes». *AICHE J.*, **45(6)**, pp. 1279–1297. 29, 53
- Chiu, T. y Christofides, P. D. (2000). «Robust Control of Particulate Processes Using Uncertain Population Balances». *AICHE J.*, **46(2)**, pp. 266–280. 29
- Clontz, N. A. y McCabe, W. L. (1971). «Contact nucleation of magnesium sulfate heptahydrate». *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **110**. 17
- Daudey, P. J. (1987). *Crystallization of ammonium Sulfate*. Ph.D. Dissertation, Delf University of Technology. 25, 51
- Daudey, P. J.; Rosmalen, G. M. Van y Jong, E. J. De (1990). «Secondary nucleation kinetics of ammonium sulfate in a MSMPR». *Journal of Crystal Growth*, **99**, pp. 1076–1081. 21, 51
- Denk, E. G. y Botsaris, G. D. (1972). «Fundamental studies in secondary nucleation from solution». *Journal of Crystal Growth*, **13–14**, pp. 493–499. 17
- Eak, R. A.; Both, J. A. y den hof, P. M. J. Ban (1996). «Closed loop identification of a continuous crystallization process». *AIChE Journal*, **42(3)**, pp. 767–776. 2, 9, 62
- Eek, R. A. (1995). *Control and Dynamic Modeling of Industrial Suspension Crystallizers*. Ph.D. Dissertation, Delf University of Technology. 26, 29, 35, 51
- El-Farra, N. H.; Chiu, T. Y. y Christofides, P. D. (2001). «Analysis and Control of Particulate Processes with Input Constraints». *AICHE J.*, **47(8)**, pp. 1849–1865. 29
- Enríquez-Torres, J. L. (2005). *Obtención de Parámetros Cinéticos de Nucleación y Crecimiento para Sulfato de Amonio en un Cristalizador Continuo*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 41, 80, 83, 156
-

-
- Farrell, R. J. (Ed.) (1998). *Modelling Issues in Crystallization Processes*. Proceedings of International Symposium on Industrial Crystallization, Tokyo, Japan. 61
- Flood, A. E. (2002). «Thoughts on Recovering Particle Size Distributions from the Moment Form of the Population Balance». *Dev. Chem. Eng. Mineral Process*, **10(5/6)**, pp. 501–519. 58
- Gahn, C. y Mersmann, A. (1999a). «Brittle fracture in crystallization processes Part A. Attrition and abrasion of brittle solids». *Chemical Engineering Science*, **54**, pp. 1273–1282. 23, 24
- Gahn, C. y Mersmann, A. (1999b). «Brittle fracture in crystallization processes Part B. Growth of fragments and scale-up of suspension crystallizers». *Chemical Engineering Science*, **54**, pp. 1283–1292. 23
- Garside, J. y Shah, M. (1980). «Crystallization Kinetics from MSMPR Crystallizers». *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, pp. 509–514. 21
- Gerstlauer, A.; C.Gahn; H.Zhou; M.Rauls y M.Schreiber (2006). «Application of population balances in the chemical industry-current status and future needs». *Chemical Engineering Science*, **61**, pp. 205–217. 59
- Gerstlauer, A.; Motzb, S.; Mitrovi, A. y Gilles, E. D. (2002). «Development, analysis and validation of population models for continuous and batch crystallizers». *Chemical Engineering Science*, **57**, pp. 4311–4327. 50
- Green, D.A. (1988). *Du Pont Magazine Nov/Dic*. 2
- Gutwald, T. y Mersmann, A. (1990). «Batch Cooling Crystallization at Constant Supersaturation: Technique and Experimental Results». *Chem. Eng. Technol.*, pp. 229–237. 40
- Heffels, C.; Polke, R.; Radle, M.; Sachweh, B.; Schafer, M. y Scholz, N. (1998). «Control of Particulate Processes by Optical Measurement Techniques». *Particle & Particle Systems Characterization*, **15**, pp. 211–218. 35
- Heijden, A. E. D. M. Van Der; Eerden, J. P. Van Der y Rosmalen, G. M. Van (1994). «The secondary nucleation rate: a physical model». *Chem. Eng. Sci*, **49**, pp. 3103–3113. 22
-

- Heineken, W.; Flockerzi, D.; Steyer, C.; Voigt, A. y Sundmacher, K. (2007). «Nonlinear dynamics of continuous precipitation reactors: A model based analysis». *Chem. Eng. Sci.*, **62**, pp. 4896–4902. 59, 62
- Hojjati, H. y Rohani, S. (2005). «Cooling and Seeding Effect on Supersaturation and Final Crystal Size Distribution (CSD) of Ammonium Sulphate in a Batch Crystallizer». *Chemical Engineering and Processing*, **44**, pp. 949–957. 40
- Hulburt, H. M. y Katz, S. (1964). «Some Problems in Particle Technology. A Statistical Mechanical Formulation». *Chemical Engineering Science*, **19(8)**, pp. 555–574. 58, 146
- Jager, J.; Wolf, S. De; Kramer, H. J. M. y Jong, E. J. De (1991). «Estimation of nucleation kinetics from crystal size distribution transients of a continuous crystallizers». *Chem. Eng. Sci.*, **46**, pp. 807–818. 22
- Jantzen, J. (2007). *Foundations of Fuzzy Control*. Wiley, Denmark. 71, 72, 75, 78
- Jerauld, G. R.; Vasatis, Y. y Doherty, M. F. (1983). «Simple Conditions for the Appearance of Sustained Oscillations in Continuous Crystallizers». *Chemical Engineering Science*, **38(10)**, pp. 1675–1681. 28, 29, 59, 62, 146
- Johnson, R. T.; Rousseau, R. W. y McCabe, W. L. (1972). «Factors affecting contact nucleation and growth rates for crystal in supersaturated, aqueous solutions». *AIChE-IMIQ Symp. Ser.*. 17
- Kitamura, M. y Endo, H. (2006). «Growth Process of Ammonium Sulfate Crystals Produced by Secondary Nucleation in Stirred-Tank Crystallizer». *J. Chem. Eng. Japan*, **24-5**, pp. 593–599. 25
- Kramer, H. J. M. y Jansens, P. J. (2003). «Tools for Design and Control of Industrial Crystallizers-State of the Art and Future Needs». *Chem. Eng. Technol.*, **23(3)**, pp. 247–255. 28
- Lakatos, B. G. (1994). «Stability and dynamics of continuous crystallizers». *Computers and chemical engineering*, **18**, pp. 427–431. 59
- Lakatos, B. G.; Sapundzhiev, T. J. y Garside, J. (2007). «Stability and dynamics of isothermal CMSMPR crystallizers». *Chem. Eng. Sci.*, **62**, pp. 4348–4364. 59, 62

- Lei, S. J.; Shinnar, R. y Kats, S. (1971). «The stability and dynamic behavior of a continuous crystallizer with a fines trap». *AICHE J.*, **17**, pp. 1006–1009. 28
- Lieb, A. y Kind, M. (2004). «Determination of the attrition behaviour of ammonium sulphate and of pentaerythritol crystals using a Forced Circulation Crystalliser». *Powder Technology*, **143**, pp. 273–279. 24
- Liiri, M.; Koironen, T. y Aittamaa, J. (2002). «Secondary nucleation due to crystal-impeller and crystal-vessel collisions by population balances in CFD-modelling». *Journal of Crystal Growth*, **237**, pp. 1188–1193. 23
- Lugo, J. R. (2005). *Estudio para la determinación de la zona metaestable a través del análisis del proceso de nucleación para el sulfato de amonio*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 55, 83, 156
- Lung-Somarriba, B.L.M.; Moscosa-Santillan, M.; Porte, C. y Delacroix, A. (2004). «Effect of seeded surface area on crystal size distribution in glycine batch cooling crystallization: A seeding methodology». *Journal of Crystal Growth*, **270**, pp. 624–632. 27
- Meadhra, R. O.; Kramer, H. J. M. y Rosmalen, G. M. Van (1996). «Model for Secondary Nucleation in a Suspension Crystallizer». *AICHE J.*, **42**, pp. 973–982. 23, 27
- Meléndez-González, J. A. (2005). *Control del proceso continuó de cristalización*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 29
- Mersmann, A. (1995). *Crystallization Technology Handbook*. Technical University of Munich, Germany. 11, 157
- Mersmann, A. (1996). «Supersaturation and Nucleation». *Trans IchemE*, **74**, pp. 812–820. 39
- Myerson, A. S. (2002). *Handbook of Industrial Crystallization*. Butterworth Heinemann, USA, 2ª edición. 4, 9, 15, 24, 25, 28

- Neumann, A. M.; Bermingham, S. K.; Kramer, H. J. M. y van Rosmalen, G. M. (1999). «The effect of the impeller speed on the product crystal size distribution (CSD) a 22 liter draft tube (DT) crystallizer». *Journal of Crystal Growth*, **198-199**, pp. 723–728. 23
- Newmann, A. M. (2001). *Characterizing Industrial Crystallizers of Different Scale and Type*. Phd thesis, Delf Univesity of Technology. 4, 35, 40, 61
- Nývlt, J. y Mullin, J. W. (1970). «The periodic behaviour of continuous crystallizers». *Chemical Engineering Science*, **25**, pp. 131–147. 61
- Ocampo-Perez, R. (2007). *Control no lineal del proceso continuo de cristalización*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 29
- Ochoa-Estopier, Ll. (2008). *Sintonización de nl-mpc basada en métodos de optimización y su aplicación al control de la distribucion de tamaño de cristal*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 29
- Ottens, E. P. K. y de Jong, E. J. (1973). «A Model for Secondary Nucleation in a Stirred Vessel Cooling Crystallizer». *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, pp. 179–184. 16, 17, 22
- Perry, R. H.; Green, D. W. y Maloney, J. O. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook*. McGraw-Hill. 42, 55, 80, 156, 157
- Randolph, A. D.; Beer, G. L. y Keener, J. P. (1973). «Stability of the class II classified product crystallizer with fines removal». *AICHE J.*, **19(6)**, pp. 1140–1149. 61
- Randolph, A. D.; Chen, L. y Tavana, A. (1988). «Feedback control of CSD in a KCL crystallizer with a fines dissolver». *AICHE J.*, **33(4)**, pp. 583–591. 28
- Randolph, A. D. y Larson, M. A. (1971a). *Theory of Particulate Process*. Academic Press New York, New York. USA. 51, 145, 146
- Randolph, A. D. y Larson, M. A. (1971b). «Transient and Steady State Size Distributions in Continuous Mixed Suspension Crystallizers». *AICHE J.*, **8(5)**, pp. 639–645. 59

- Rauls, M.; Bartosch, K.; Kind, M.; Kuch, St.; Lacmann, R. y Mersmann, A. (2000). «The influence of impurities on crystallization kinetics-a case study on ammonium sulfate». *Journal of Crystal Growth*, **213**, pp. 116–128. 26
- Rawlings, J. B.; Miller, S. M. y Witkowski, W. R. (1993). «Model Identification and Control of Solution Crystallization Processes: A Review». *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **32(7)**, pp. 1275–1296. 135
- Salcedo-Estrada, L. I. (2000). *Control de cristalizadores tipo batch*. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 51, 52, 56, 87, 91, 96, 124, 137, 141, 146, 149
- Smith, C. A. y Corripio, A. B. (2004). *Control Automatico de Procesos*. Limusa, USA. 92
- Tadayyon, A. (1999). *Modelling, Control and Measurement in Continuous KCl Crystallizers*. Ph.D. Dissertation, University of Saskatchewan, Canada. 28
- Tadayyon, A.; Rohani, S. y Bennet, M. K. (2002). «Estimation of Nucleation and Growth Kinetics of Ammonium Sulfate from Transients of a Cooling Batch Seeded Crystallizer». *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, pp. 6181–6193. 40, 41, 51, 157
- Tai, C. Y. y Shih, C. Y. (1996). «A new model relating secondary nucleation rate and supersaturation». *Crystal Growth*, **160**, pp. 186–189. 22
- Tavare, N. S. (1995). *Industrial Crystallization: Process Simulation Analysis And Design*. Springer. 14, 59
- Tututi-Avila, S. (2007). *Desarrollo de un algoritmo de control para el proceso de cristalización usando lógica difusa*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 29, 92
- Ulbert, Z. y Lakatos, B. G. (2007). «Dynamic Simulation of Crystallization Processes: Adaptive Finite element Collocation Method». *AIChE J.*, **53(12)**, pp. 3089–3107. 53
- Visioli, A. (2006). *Practical PID control*. Springer. 74

- Youngquist, G. R. y Randolph, A. D. (1972). «Secondary Nucleation in a Class II Systems: Ammonium Sulfate-Water». *AICHE J.*, **18(2)**, pp. 421–429. 21, 54
- Yu, Z. Q.; Chew, J. W.; Chow, P. S. y Tan, R. B. H. (2007). «Recent advances in crystallization control». *Trans IChemE*, **85(A7)**, pp. 893–905. 27
- Zempoaltecatl-Sosa, E. (2006). *Estudio para el control de la distribución de tamaño de partícula usando modelos predictivos*. Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, México. 29, 144
- Zimmermann, H.J. (1993). *Fuzzy Set Theory and its applications*. Kluwer Academic Publishers, Boston, USA. 67

A.1 Balance de materia

El balance de materia para el soluto esta dado por la siguiente expresión (Rawlings et al., 1993):

$$\frac{dM_s}{dt} = \frac{dV_L C}{dt} = - \sum_k \varepsilon_k q_k C_k - R \quad (\text{A.1.1})$$

Donde M_s es la masa del soluto disuelto en el solvente, t es el tiempo, V_L es el volumen de la solución libre de sólidos, C es la concentración del soluto (M_s/V_L), ε expresa la relación del volumen libre de sólidos y el volumen total de la solución, q es el flujo volumétrico, R expresa la velocidad global de transferencia de masa del soluto de la solución a los cristales y k representa las entradas y salidas del sistema. Definiendo al j -ésimo momento por la Ecuación A.1.2 entonces ε puede ser expresado por la Ecuación A.1.3.

$$\mu_j = \int_0^\infty L^j n(L, t) dL \quad (\text{A.1.2})$$

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V} = 1 - \int_0^\infty L^3 k_v n(L, t) dL = 1 - k_v \mu_3 \quad (\text{A.1.3})$$

Aprovechando la definición de ε , la Ecuación A.1.1 puede escribirse como:

$$\frac{d(\varepsilon V C)}{dt} = -\sum_k \varepsilon_k q_k C_k - R \quad (\text{A.1.4})$$

Donde V es el volumen total de la solución. Considerando que el volumen es constante la Ecuación A.1.4 se puede escribir como:

$$\frac{d(\varepsilon C)}{dt} = -\sum_k \frac{\varepsilon_k C_k}{\tau} - \frac{R}{V} \quad (\text{A.1.5})$$

Donde $\tau = V/q$ es el tiempo de residencia. Desarrollando el diferencial de la Ecuación A.1.5 y considerando que existe una entrada y una salida al sistema, se obtiene la siguiente expresión.

$$\varepsilon \frac{dC}{dt} + C \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{(\varepsilon C)_e}{\tau} - \frac{(\varepsilon C)}{\tau} - \frac{R}{V} \quad (\text{A.1.6})$$

Notar que en la Ecuación A.1.6 el término (εC) no se identificó con el subíndice de salida, ya que se aprovecha el hecho de que se trata de un cristalizador bien mezclado y por lo tanto las propiedades de la solución son también las de la corriente de salida. Despejando la Ecuación A.1.6 a favor de la concentración, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(\varepsilon C)_e}{\varepsilon \tau} - \frac{(\varepsilon C)}{\varepsilon \tau} - \frac{C}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} - \frac{R}{\varepsilon V} \quad (\text{A.1.7})$$

Retomando la definición de ε (Ecuación A.1.3). La derivada de ε respecta a t está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -k_v \frac{d\mu_3}{dt} \quad (\text{A.1.8})$$

Substituyendo la Ecuación A.1.8 en A.1.7 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(\varepsilon C)_e}{\varepsilon \tau} - \frac{(\varepsilon C)}{\varepsilon \tau} + \frac{k_v C}{\varepsilon} \frac{d\mu_3}{dt} - \frac{R}{\varepsilon V} \quad (\text{A.1.9})$$

La variación de μ_3 respecto a t y R las describen los modelos cinéticos empleados. Por lo tanto, la continuación del desarrollo del balance de materia

se prosigue en las siguientes secciones para los diferentes modelos cinéticos propuestos.

A.1.1 Cinética: LISE

El cambio de μ_3 respecto a t descrito por las cinéticas de Salcedo-Estrada (2000) está dado por la Ecuación A.5.10¹, para el caso de $j = 3$, la expresión resultante es:

$$\frac{d\mu_3}{dt} = \frac{\mu_3^e}{\tau} - \frac{\mu_3}{\tau} + 3k_g S_r^g N_r^h \mu_2 \quad (\text{A.1.10})$$

Multiplicando a la Ecuación A.1.10 por $\rho_c k_v V$, se obtiene:

$$\frac{dM_T}{dt} = \frac{\rho_c k_v V \mu_3^e}{\tau} - \frac{\rho_c k_v V \mu_3}{\tau} + 3\rho_c k_v V k_g S_r^g N_r^h \mu_2 \quad (\text{A.1.11})$$

El primer y segundo término a la derecha del signo igual de la Ecuación A.1.11 se refieren a las corrientes de entrada y salida respectivamente. Mientras que el tercer término se refiere a la velocidad global de transferencia de masa del soluto de la solución a los cristales. Por lo tanto, R queda definida por:

$$R \equiv 3\rho_c k_v V k_g S_r^g N_r^h \mu_2 \quad (\text{A.1.12})$$

Substituyendo la Ecuación A.1.10 y A.1.12 en A.1.9, se obtiene:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(\varepsilon C)_e - C + k_v C \mu_3^e - 3\tau k_g k_v S_r^g N_r^h \mu_2 (\rho_c - C)}{\tau \varepsilon} \quad (\text{A.1.13})$$

Finalmente, sustituyendo ε , obtenemos:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(\varepsilon C)_e - C + k_v C \mu_3^e - 3\tau k_g k_v S_r^g N_r^h \mu_2 (\rho_c - C)}{\tau (1 - k_v \mu_3)} \quad (\text{A.1.14})$$

donde B esta dado por la Ecuación A.5.2 y k_v es el factor de forma definido como $\pi/6$.

¹El desarrollo de la Ecuación A.5.10 se encuentra en §A.5.1

A.1.2 Condición inicial

La condición inicial para la A.1.14 es:

$$C(t_0) = C_0 \quad (\text{A.1.15})$$

A.2 Balance de energía para el cristalizador

El balance de energía para el cristalizador está dado por:

$$\frac{dE}{dt} = (e + Pv)_e (\rho q)_e - (e + Pv)_s (\rho q)_s - H_{ext} \quad (\text{A.2.1})$$

Donde E es la energía total ($U + E_c + E_p$), siendo U la energía interna, E_c la energía cinética y E_p es la energía potencial. Mientras que e representa la energía por unidad de masa ($u + e_c + e_p$). P es la presión de la corriente, v es el volumen específico de la corriente, ρ es la densidad de la corriente, q es el flujo volumétrico de la corriente, H_{ext} es el calor neto removido (incorporando efectos del sistema de enfriamiento, evaporación pérdidas a los alrededores y entradas de energía al sistema por mezclado) y los subíndices e y s denotan las corrientes de entrada y salida respectivamente. Si se desprecia la energía cinética y potencial, entonces la Ecuación A.2.1 se puede escribir como:

$$\frac{dU}{dt} = (u + Pv)_e (\rho q)_e - (u + Pv)_s (\rho q)_s - H_{ext} \quad (\text{A.2.2})$$

Dado que $H = U + PV$, entonces:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} \quad (\text{A.2.3})$$

Además:

$$h = u + Pv \quad (\text{A.2.4})$$

Susbsituyendo la Ecuación A.2.3 y A.2.4 en A.2.2, se obtiene:

$$\frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = (h\rho q)_e - (h\rho q)_s - H_{ext} \quad (\text{A.2.5})$$

Dado que:

$$H = f(T, n_{soluto}, n_{solvente}) \quad (\text{A.2.6})$$

Entonces, el diferencial total de H está dado por:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_{soluto}} \frac{\partial n_{soluto}}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial n_{solvente}} \frac{\partial n_{solvente}}{\partial t} \quad (\text{A.2.7})$$

Dado que:

$$\frac{\partial H}{\partial T} = \rho VC_p; \quad \frac{\partial H}{\partial n_{soluto}} = \tilde{H}_{soluto}; \quad \frac{\partial H}{\partial n_{solvente}} = \tilde{H}_{solvente} \quad (\text{A.2.8})$$

Donde ρ es la densidad de la solución, V es volumen de la solución, C_p es la capacidad calorífica de la solución, \tilde{H}_{soluto} es la entalpía molar parcial del soluto y $\tilde{H}_{solvente}$ es la entalpía molar parcial del solvente. Los balances molares para el soluto y el solvente están dados por las siguientes expresiones:

$$\frac{dn_{soluto}}{dt} = \frac{d(\varepsilon VC)}{dt} = (\varepsilon q C_{soluto})_e - (\varepsilon q C_{soluto})_s - R \quad (\text{A.2.9})$$

$$\frac{dn_{solvente}}{dt} = \frac{d(\varepsilon VC)}{dt} = (\varepsilon q C_{solvente})_e - (\varepsilon q C_{solvente})_s - R \quad (\text{A.2.10})$$

Donde ε es la fracción de volumen libre de sólidos (V_L/V), V_L es el volumen de líquido libre de sólidos, V es el volumen total de la suspensión, C es la concentración *No. de moles*/ V_L , q es el flujo volumétrico de la corriente, R expresa la velocidad global de transferencia de masa del soluto de la solución a los cristales y los subíndices e y s denotan las entradas y salidas respectivamente. Substituyendo las expresiones establecidas en A.2.8 y la Ecuación A.2.9 y A.2.10 en A.2.7 se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} = \rho V C_p \frac{dT}{dt} + \tilde{H}_{soluto} [(\varepsilon q C_{soluto})_e - (\varepsilon q C_{soluto})_s - R] + \\ \tilde{H}_{solvente} [(\varepsilon q C_{solvente})_e - (\varepsilon q C_{solvente})_s - R] \end{aligned} \quad (\text{A.2.11})$$

Por otro lado:

$$\begin{aligned} (h\rho q)_e = q_e [(h\rho)_e + (\rho C_p)_e (T_e - T_{ref})] \\ = q_e [\tilde{H}_{soluto} (\varepsilon C_{soluto})_e + \tilde{H}_{solvente} (\varepsilon C_{solvente})_e + \\ (\rho C_p)_e (T_e - T_{ref})] \end{aligned} \quad (\text{A.2.12})$$

$$\begin{aligned} (h\rho q)_s = q_s [(h\rho)_s + (\rho C_p)_s (T - T_{ref})] \\ = q_s [\tilde{H}_{soluto} (\varepsilon C_{soluto})_s + \tilde{H}_{solvente} (\varepsilon C_{solvente})_s + \\ (\rho C_p)_s (T - T_{ref})] \end{aligned} \quad (\text{A.2.13})$$

Substituyendo la Ecuación A.2.11 a A.2.13 en A.2.5 y después de simplificar sus términos, la expresión resultante es:

$$\begin{aligned} \rho V C_p \frac{dT}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = (\rho q C_p)_e (T_e - T_{ref}) - (\rho q C_p)_s (T - T_{ref}) - \\ (\tilde{H}_{solvente} - \tilde{H}_{soluto}) R - H_{ext} \end{aligned} \quad (\text{A.2.14})$$

Definiendo a:

$$\Delta H_c = \tilde{H}_{solvente} - \tilde{H}_{soluto} \quad (\text{A.2.15})$$

Donde ΔH_c es el el calor de cristalización o calor de disolución (dependiendo del signo con el cual se utilice). El término H_{ext} está dado por la siguiente expresión:

$$H_{ext} = UA (T - T_c) \quad (\text{A.2.16})$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de calor cristalizador-chaqueta, A es el área de transferencia de calor, T es la temperatura del cristalizador (temperatura de la solución) y T_c es la temperatura de la chaqueta del cristalizador. Substituyendo la Ecuación A.2.15 y A.2.16 en A.2.14 y considerando que el cristalizador se trabajará a volumen constante y con un fluido incompresible, la expresión resultante es:

$$\rho V C_p \frac{dT}{dt} = (\rho q C_p)_e (T_e - T_{ref}) - (\rho q C_p) (T - T_{ref}) - \Delta H_c R - UA (T - T_c) \quad (\text{A.2.17})$$

En el segundo término a la derecha del signo igual de la Ecuación A.2.17 se omitió el subíndice s ya que por tratarse de un cristalizador perfectamente mezclado las propiedades del cristalizador también son las de la corriente de salida. Además si tomamos propiedades promedio considerando que en el rango de operación la variación de éstas es mínima, podemos hacer $q = V/\tau$. Definiendo $T_{ref} = T_e$ y substituyendo las anteriores dos igualdades en la Ecuación A.2.17, la expresión se reduce a:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_e - T}{\tau} - \Delta H_c R - \frac{UA (T - T_c)}{V \rho C_p} \quad (\text{A.2.18})$$

La funcionalidad de R depende de las cinéticas empleadas.

A.2.1 Cinética: LISE

La expresión para R definida por las cinéticas propuestas por Salcedo-Estrada (2000) está dada por la Ecuación A.1.12. Substituyéndola en la Ecuación A.2.18 se obtiene:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\rho q C_p (T_0 - T) - \Delta H_c \rho_c k_v V G_3 - UA (T - T_j)}{\rho V C_p} \quad (\text{A.2.19})$$

La condición inicial para la Ecuación A.2.19 es:

$$T(t_0) = T_0 \quad (\text{A.2.20})$$

A.3 Balance de energía para la chaqueta del cristalizador

El balance de energía para la chaqueta del cristalizador está dada por:

$$\frac{dE}{dt} = (e + Pv)_e (\rho q_a)_e - (e + Pv)_s (\rho q_a)_s - Q \quad (\text{A.3.1})$$

Donde E es la energía total ($U + E_c + E_p$), siendo U la energía interna, E_c la energía cinética y E_p es la energía potencial. Mientras que e representa la energía por unidad de masa ($u + e_c + e_p$). P es la presión de la corriente, v es el volumen específico de la corriente, ρ es la densidad de la corriente, q_a es el flujo volumétrico de la corriente, Q expresa la transferencia de calor entre el sistema y la chaqueta, más el término de transferencia de calor entre la chaqueta y el ambiente. Los subíndices e y s denotan las corrientes de entrada y salida respectivamente. Si se desprecia la energía cinética y potencial, entonces la Ecuación A.3.1 se puede escribir como:

$$\frac{dU}{dt} = (u + Pv)_e (\rho q_a)_e - (u + Pv)_s (\rho q_a)_s - Q \quad (\text{A.3.2})$$

Substituyendo la Ecuación A.2.3 y A.2.4 en A.3.2, se obtiene:

$$\frac{dH}{dt} - \frac{d(PV)}{dt} = (h\rho q_a)_e - (h\rho q_a)_s - Q \quad (\text{A.3.3})$$

Para un sistema incompresible y dado que el volumen de la chaqueta siempre se mantiene lleno con el refrigerante, $V = \text{Constante}$. Por lo tanto, el término $d(PV)/dt$ es despreciable. Entonces, la Ecuación A.3.3 se reduce a:

$$\frac{dH}{dt} = (h\rho q_a)_e - (h\rho q_a)_s - Q \quad (\text{A.3.4})$$

Dado que:

$$H = f(T) \quad (\text{A.3.5})$$

Entonces, el diferencial total de H está dado por:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{A.3.6})$$

El cambio de H respecto a T es igual a $\rho V C_p$. Substituyendo ésta definición en la Ecuación A.3.6, se obtiene:

$$\frac{dH}{dt} = \rho_a V_j C_{pa} \frac{dT}{dt} \quad (\text{A.3.7})$$

Donde ρ_a es la densidad del refrigerante, V_c es el volumen de la chaqueta y C_{pa} es la capacidad calorífica del refrigerante. La entalpía de las corrientes de entrada y salida se puede evaluar mediante la siguiente expresión:

$$h = \int_{T_{ref}}^T C_{pa} dT = C_{pa} (T - T_{ref}) \quad (\text{A.3.8})$$

Donde T es la temperatura de la chaqueta y T_{ref} es la temperatura de referencia para el sistema. Por otro lado, Q está definido por la siguiente expresión:

$$Q = -UA (T - T_c) + U_0 A_0 (T_j - T_\infty) \quad (\text{A.3.9})$$

Donde U es el coeficiente global de transferencia de calor cristizador-chaqueta, A es el área de transferencia de calor, T es la temperatura del cristizador (temperatura de la solución), T_j es la temperatura de la chaqueta del cristizador, U_0 es el coeficiente global de transferencia de calor chaqueta-ambiente, A_0 es el área de transferencia chaqueta-ambiente y T_∞ es la temperatura del ambiente. Substituyendo la Ecuación A.3.7 a A.3.9 en A.3.4, se obtiene:

$$\rho_a V_j C_{pa} \frac{dT_c}{dt} = (\rho_a q_a C_{pa})_e (T_0 - T_{ref}) - (\rho_a q_a C_{pa}) (T_j - T_{ref}) + UA (T - T_j) - U_0 A_0 (T_j - T_\infty) \quad (\text{A.3.10})$$

Definiendo $T_{ref} = T_{ce}$ y sustituyendo esta igualdad en la Ecuación A.3.10 esta se reduce a:

$$\frac{dT_j}{dt} = \frac{q_a}{V_j} (T_{ce} - T_j) + \frac{UA (T - T_j)}{\rho_a V_j C_{pa}} - \frac{U_0 A_0 (T_j - T_\infty)}{\rho_a V_j C_{pa}} \quad (\text{A.3.11})$$

La condición inicial para la Ecuación A.3.11 es:

$$T_j(t_0) = T_{co} \quad (\text{A.3.12})$$

A.4 Balance de población

Partimos de la expresión general, reportada por Zempoaltecatl-Sosa (2006).

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nG)}{\partial L} + n \frac{d(\text{Log } V)}{dt} - \frac{q_e n_e}{V} + \frac{q_s n}{V} - B\delta(L - L_0) = 0 \quad (\text{A.4.1})$$

El término $\partial n / \partial t$ da el cambio del número de densidad de población respecto al tiempo, la expresión $\partial (nG) / \partial L$ describe el crecimiento de los cristales dentro del intervalo dL , debido a la velocidad de crecimiento $G = \partial L / \partial t$, el término $n d(\text{Log } V) / dt$ toma en cuenta los cambios en el volumen respecto al tiempo (i.e., la disminución en el volumen en un cristalizador evaporativo por lotes, debido a la evaporación del solvente), los términos $q_k n_k / V$ dan la suma de todas las partículas de entrada y salida del sistema, mientras que $B\delta(L - L_0)$ expresa la velocidad de nucleación. Como última suposición, si el volumen permanece constante, entonces la Ecuación A.4.1, se reduce a:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nG)}{\partial L} - \frac{q_e n_e}{V} + \frac{q_s n}{V} - B\delta(L - L_0) = 0 \quad (\text{A.4.2})$$

Generalizando la Ecuación A.4.2 para más de una entrada y salida, la expresión resultante es:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nG)}{\partial L} = - \sum_k \frac{q_k n_k}{V} + B\delta(L - L_0) \quad (\text{A.4.3})$$

Si q_k es negativo se refiere a entrada al volumen de control, mientras que si q_k es positivo entonces se refiere a una corriente de salida. La condición frontera para la Ecuación A.4.3 es:

$$CF : n(0, t) = 0 \quad n(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (\text{A.4.4})$$

Es decir, no existen cristales ni de tamaño cero y tampoco de tamaño infinito. La condición inicial para la Ecuación A.4.3 es:

$$CI : n(L, 0) = f(L) \quad 0 \leq L \leq \infty \quad (\text{A.4.5})$$

Es decir, el punto inicial es una función conocida para la función de densidad de población de los cristales (i.e., distribución logarítmica natural, distribución normal, etc). Si $L_0 \rightarrow 0$ se puede demostrar que la Ecuación A.4.3 es idéntica a (Randolph y Larson, 1971a):

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nG)}{\partial L} = - \sum_k \frac{q_k n_k}{V} \quad (\text{A.4.6})$$

La condición inicial para la Ecuación A.4.6 está dada por la Ecuación A.4.5 pero la condición frontera está dada por:

$$CF : n(L_0, t) = \frac{B}{G|_{L=L_0}} \quad n(\infty, t) = 0 \quad t \geq 0 \quad (\text{A.4.7})$$

A.5 Reducción del balance de población

Existen algunos métodos para solucionar el balance de población considerando sus condiciones frontera y su condición inicial, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes:

- Discretización
- Colocación ortogonal
- Residuos ponderados y
- Método de momentos

Estos métodos tienen como finalidad obtener un conjunto de ecuaciones diferenciales, las cuales representan una solución aproximada del balance de población. Cada método tiene sus ventajas y sus restricciones. El método de momentos fue introducido por Hulburt y Katz (1964) y posteriormente por Randolph y Larson (1971a). Sin embargo en el desarrollo posterior seguiremos la metodología propuesta por Jerauld et al. (1983). El j -ésimo momento de una distribución está definido por la siguiente expresión ²:

$$\mu_j = \int_0^{\infty} L^j n dL \quad (\text{A.5.1})$$

La solución aproximada del balance de población por el método de momentos, consiste en completar la definición del j -ésimo momento en cada uno de sus términos, es decir, multiplicarlos por L^j e integrarlos de cero a infinito. El siguiente paso es analizar las integrales para los diferentes valores de j . Dado que las cinéticas son las que completan al modelo de cristalización, a continuación se analizan los diferentes casos.

A.5.1 Cinéticas: LISE

El modelo cinético propuesto por Salcedo-Estrada (2000) describe el proceso de cristalización del sulfato de amonio dentro de la zona metaestable. Las

²En la siguiente deducción $n(L, t)$ será escrita como n . Esto es con la finalidad de simplificar la notación.

cinéticas, nucleación y crecimiento están dadas por las siguientes expresiones respectivamente:

$$B = \varepsilon k_b S_r^b M_T^o N_r^p \quad (\text{A.5.2})$$

$$G = k_g S_r^g N_r^h \quad (\text{A.5.3})$$

Introduciendo las relaciones constitutivas en el balance de población Ecuación A.4.3 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{n_e}{\tau} - \frac{n}{\tau} - \frac{\partial [n (k_g S_r^g N_r^h)]}{\partial L} + \varepsilon k_b S_r^b M_T^o N_r^p \delta(L - L_0) \quad (\text{A.5.4})$$

En la Ecuación A.5.4 se considera que pueden existir cristales en la corriente de alimentación. Dado que la función de crecimiento no depende de L , entonces puede salir de la derivada. Por lo tanto la Ecuación A.5.4 puede ser reescrita por la siguiente expresión:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{n_e}{\tau} - \frac{n}{\tau} - k_g S_r^g N_r^h \frac{\partial n}{\partial L} + \varepsilon k_b S_r^b M_T^o N_r^p \delta(L - L_0) \quad (\text{A.5.5})$$

Multiplicando a cada término de la Ecuación A.5.5 por L^j e integrándolos de cero a infinito se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty L^j \frac{\partial n}{\partial t} dL &= \int_0^\infty L^j \frac{n_e}{\tau} dL - \int_0^\infty L^j \frac{n}{\tau} dL - k_g S_r^g N_r^h \int_0^\infty L^j \frac{\partial n}{\partial L} dL \\ &\quad + \varepsilon k_b S_r^b M_T^o N_r^p \int_0^\infty L^j \delta(L) dL \end{aligned} \quad (\text{A.5.6})$$

Integrando los términos de la Ecuación A.5.5, cuando j toma el valor de cero se obtiene el siguiente conjunto de expresiones:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty L^0 \frac{\partial n}{\partial t} dL &= \frac{d}{dt} \left(\int_0^\infty L^0 n dL \right) = \frac{d\mu_0}{dt} \\
\int_0^\infty L^0 \frac{n_e}{\tau} dL &= \frac{\mu_0^e}{\tau} \\
\int_0^\infty L^0 \frac{n}{\tau} dL &= \frac{\mu_0}{\tau} \\
\int_0^\infty L^0 \frac{\partial n}{\partial L} dL &= L^0 n|_0^\infty - 0 \int_0^\infty L^{0-1} n dL = n|_0^\infty \\
&= n(0, t) - n(\infty, t) = 0 \\
\int_0^\infty L^0 \delta(L - L_0) dL &= 1
\end{aligned} \tag{A.5.7}$$

Substituyendo los resultados obtenidos de las integrales (Ecuación A.5.7) en la Ecuación A.5.5 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{\mu_0^e}{\tau} - \frac{\mu_0}{\tau} + \varepsilon k_b S_r^b M_T^o N_r^p \tag{A.5.8}$$

Integrando los términos de la Ecuación A.5.6, ahora cuando j es mayor a cero se obtiene el siguiente conjunto de expresiones:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty L^j \frac{\partial n}{\partial t} dL &= \frac{d}{dt} \left(\int_0^\infty L^j n dL \right) = \frac{d\mu_j}{dt} \\
\int_0^\infty L^j \frac{n_e}{\tau} dL &= \frac{\mu_j^e}{\tau} \\
\int_0^\infty L^j \frac{n}{\tau} dL &= \frac{\mu_j}{\tau} \\
\int_0^\infty L^j \frac{\partial n}{\partial L} dL &= L^j n|_0^\infty - j \int_0^\infty L^{j-1} n dL = 0 - j\mu_{j-1} \\
&= -j\mu_{j-1} \\
\int_0^\infty L^j \delta(L - L_0) dL &= 0
\end{aligned} \tag{A.5.9}$$

Substituyendo los resultados obtenidos de las integrales (Ecuación A.5.9) en la Ecuación A.5.5 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d\mu_j}{dt} = \frac{\mu_j^e}{\tau} - \frac{\mu_j}{\tau} + k_g S_r^g N_r^h j \mu_{j-1} \quad j = 1, 2, \dots \tag{A.5.10}$$

La Ecuación A.5.8 y el conjunto de expresiones resumidas en la Ecuación A.5.10 representan la solución del balance de población para las cinéticas propuestas por Salcedo-Estrada (2000).

A.5.2 Condiciones frontera y condición inicial

Las condiciones frontera fueron empleadas cuando se necesito evaluar $n|_0^\infty$ en el desarrollo para las diferentes cinéticas. La condición inicial del balance de población se tiene que adaptar, con base a la definición del j -ésimo momento, para que sirva como condición inicial de los sistemas de ODE's que representan la solución del balance de población. Ésto se muestra en la Ecuación A.5.11.

$$\mu_j(t_0) = \int_0^\infty L^j n(L,0) dL = \int_0^\infty L^j f(L) dL \quad (\text{A.5.11})$$

Donde $f(L)$ es la expresión que define la función de densidad de población de cristales en el tiempo $t = t_0$.

B.1 Análisis dimensional del modelo de momentos

En la Tabla B.1, se describen las unidades y dimensiones de las variables de estado para el modelo de momentos, donde el subíndice s , se refiere a la suspensión (slurry), y el subíndice c , esta referido al cristal.

Tabla B.1: Descripción de variables, unidades y dimensiones del modelo de momentos.

<i>Nombre</i>	<i>Variable</i>	<i>Unidades</i>	<i>Dimensiones</i>
Momento cero	μ_0	$\#/cm_s^{-3}$	L^{-3}
Momento uno	μ_1	$\# \cdot \left(\frac{cm_c}{cm_s^3} \right)$	$L^{-3} \cdot L$
Momento dos	μ_2	$\# \cdot \left(\frac{cm_c^2}{cm_s^3} \right)$	$L^{-3} \cdot L^2$
Momento tres	μ_3	$\# \cdot \left(\frac{cm_c^3}{cm_s^3} \right)$	$L^{-3} \cdot L^3$

B.2 Balance de Materia

Partiendo de la expresión general del balance de materia.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{(\varepsilon C)_e}{\varepsilon \tau} - \frac{(\varepsilon C)}{\varepsilon \tau} + \frac{k_v C}{\varepsilon} \frac{d\mu_3}{dt} - \frac{R}{\varepsilon V} \quad (\text{B.2.1})$$

La descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de materia se muestran en la Tabla B.2.

Tabla B.2: Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de materia.

<i>Nombre</i>	<i>Variable</i>	<i>Unidades</i>	<i>Dimensiones</i>
Tiempo	t	min	θ
Concentración	C	g/cm^3	$M.L^{-3}$
Tiempo de residencia	τ	min	θ
Fracción de líquido	ε	s/u	s/d
Factor de forma	k_v	s/u	s/d
Momento tres	μ_3	cm^3/cm^3	L^3/L^{-3}
Velocidad de transferencia de masa	R	g/min	$M.\theta^{-1}$
Volumen de licor	V	cm^3	L^3

$$\frac{M.L^{-3}}{\theta} = \frac{M.L^{-3}}{\theta} - \frac{M.L^{-3}}{\theta} + M.L^{-3} \frac{L^3.L^{-3}}{\theta} - \frac{M.\theta^{-1}}{L^{-3}} \quad (\text{B.2.2})$$

$$M.L^{-3}.\theta^{-1} = M.L^{-3}.\theta^{-1} \quad (\text{B.2.3})$$

B.3 Balance de energía

El balance general de energía esta dado por la Ecuación A.2.18.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_e - T}{\tau} - \Delta H_c R - \frac{UA(T - T_C)}{V \rho C_P} \quad (\text{B.3.1})$$

La descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de materia se muestran en la Tabla B.3.

Tabla B.3: Descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de energía.

<i>Nombre</i>	<i>Variable</i>	<i>Unidades</i>	<i>Dimensiones</i>
Tiempo	t	min	θ
Densidad de la solución	ρ	g/cm^3	$M.L^{-3}$
Capacidad calorífica de la solución	C_P	$cal/(g^\circ C)$	$F.L.M^{-1}.T^{-1}$
Tiempo de residencia	τ	min	θ
Temperatura del cristalizador	T	$^\circ C$	T
Temperatura de la alimentación	T_e	$^\circ C$	T
Flujo volumetrico de alimentación	q	cm^3/min	$L^3.\theta^{-1}$
Área de intercambio de calor cristalizador-chaqueta	A	cm^2	L^2
Calor de cristalización	ΔH_c	cal/g	$F.L.M^{-1}.T^{-1}$
Coefficiente de transferencia cristalizador-chaqueta	U	$cal/(min\ cm^2\ ^\circ C)$	$F.L.\theta^{-1}.L^2.T^{-1}$
Velocidad de transferencia de masa	R	g/min	$M.\theta^{-1}$
Temperatura de la chaqueta	T_C	$^\circ C$	T
Volumen del cristalizador	V	cm^3	L^3

$$M.L^{-3}.L^3.F.L.M^{-1}.T^{-1}\frac{T}{\theta} = M.L^{-3}.L^3.\theta^{-1}.F.L.M^{-1}.T.T$$

$$- F.L.M^{-1}.M.\theta^{-1} - F.L.\theta^{-1}.L^{-2}.T \quad (B.3.2)$$

$$F.L.\theta^{-1} = F.L.\theta^{-1} \quad (B.3.3)$$

B.4 Balance de energía para la chaqueta

El balance general de energía esta dado por la Ecuación A.3.11.

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{q_a}{V_c} (T_{ce} - T_c) + \frac{U A (T - T_c)}{\rho_a V_c C_{pa}} - \frac{U_0 A_0 (T_c - T_\infty)}{\rho_a V_c C_{pa}} \quad (B.4.1)$$

La descripción de variables, unidades y dimensiones del balance de energía para la chaqueta de enfriamiento se muestran en la Tabla B.4.

Tabla B.4: Descripción de variables, unidades y dimensiones.

<i>Nombre</i>	<i>Variable</i>	<i>Unidades</i>	<i>Dimensiones</i>
Tiempo	t	min	θ
Densidad del refrigerante	ρ_a	g/cm^3	$M.L^{-3}$
Capacidad calorífica del refrigerante	C_{Pa}	$cal/(g^\circ C)$	$F.L.M^{-1}.T^{-1}$
Tiempo de residencia	τ	min	θ
Temperatura de la chaqueta	T_c	$^\circ C$	T
Temperatura de la alimentación	T_{ce}	$^\circ C$	T
Flujo volumetrico de refrigernte	q_a	cm^3/min	$L^3.\theta^{-1}$
Área de intercambio de calor chaqueta-ambiente	A_0	cm^2	L^2
Calor de cristalización	ΔH_c	cal/g	$F.L.M^{-1}.T^{-1}$
Coefficiente de transferencia chaqueta-ambiente	U_0	$cal/(min\ cm^2\ ^\circ C)$	$F.L.\theta^{-1}.L^2.T^{-1}$
Velocidad de transferencia de masa	R	g/min	$M.\theta^{-1}$
Temperatura de la chaqueta	T_C	$^\circ C$	T
Volumen de la chaqueta	V_c	cm^3	L^3

$$M.L^{-3}.L^3.F.L.M^{-1}.T^{-1}\frac{T}{\theta} = M.L^{-3}.L^3.\theta^{-1}.F.L.M^{-1}.T^{-1}.T$$

$$- F.L.\theta^{-1}.L^{-2}.T^{-1}.L^2.T$$

$$- F.L.\theta^{-1}.L^{-2}.T^{-1}.L^2.T \quad (B.4.2)$$

$$F.L.\theta^{-1} = F.L.\theta^{-1} \quad (B.4.3)$$

B.5 Balance de población

Las ODE's obtenidas a partir del balance población se dividen en dos grupos. El primero corresponde al momento cero y el segundo a el j-ésimo momento.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \frac{\mu_0^e}{\tau} - \frac{\mu_0}{\tau} + B \quad (\text{B.5.1})$$

La descripción de variables, unidades y dimensiones se muestran en la Tabla B.5.

Tabla B.5: Descripción de variables, unidades y dimensiones.

<i>Nombre</i>	<i>Variable</i>	<i>Unidades</i>	<i>Dimensiones</i>
Tiempo	t	min	θ
Momento cero	μ_0	cm^{-3}	L^{-3}
Momento cero en la corriente de alimentación	μ_0^e	cm^{-3}	L^{-3}
Velocidad de nucleación	B	$\#/(min\ cm^3)$	$\theta^{-1}.L^{-3}$

$$\frac{L^{-3}}{\theta} = \frac{L^{-3}}{\theta} - \frac{L^{-3}}{\theta} + \theta^{-1}.L^{-3} \quad (\text{B.5.2})$$

$$L^{-3}.\theta^{-1} = L^{-3}.\theta^{-1} \quad (\text{B.5.3})$$

La ecuación general para el j-ésimo momento es la siguiente.

$$\frac{d\mu_j}{dt} = \frac{\mu_j^e}{\tau} - \frac{\mu_j}{\tau} + jG\mu_{j-1} \quad (\text{B.5.4})$$

La descripción de variables, unidades y dimensiones se muestran en la Tabla B.6.

Tabla B.6: Descripción de variables, unidades y dimensiones.

<i>Nombre</i>	<i>Variable</i>	<i>Unidades</i>	<i>Dimensiones</i>
Tiempo	t	min	θ
Momento j	μ_j	cm^{-3}	$L^j.L^{-3}$
Momento j en la corriente de alimentación	μ_j^e	cm^{-3}	$L^j.L^{-3}$
Velocidad de crecimiento	G	cm/min	$L.\theta^{-1}$

$$\frac{L^j.L^{-3}}{\theta} = \frac{L^j.L^{-3}}{\theta} - \frac{L^j.L^{-3}}{\theta} + L.\theta^{-1}.L^{j-1}.L^{-3} \quad (\text{B.5.5})$$

$$L^j.L^{-3}.\theta^{-1} = L^j.L^{-3}.\theta^{-1} \quad (\text{B.5.6})$$

C.1 Solución saturada del sulfato de amonio

C.1.1 Concentración de saturación

De acuerdo a los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente por Perry et al. (1997), la concentración de saturación a una temperatura especificada está dada por :

$$C_{sat} = 1.052 \times 10^{-5} T^2 + 2.236 \times 10^{-3} T + 0.7055 \quad (\text{C.1.1})$$

donde T está en $^{\circ}\text{C}$ y es aplicable en el intervalo $10 \leq T \leq 100$.

C.1.2 Concentración del límite metaestable.

La expresión reportada por Lugo (2005) es:

$$C_{lm} = 1.3179 \times 10^{-7} T^3 + 2.6136 \times 10^{-6} T^2 + 2.6280 \times 10^{-3} T + 0.70758$$

C.1.3 Concentración de la solución insaturada.

Correlación propuesta por Enríquez-Torres (2005) para calcular la concentración de la solución en la zona insaturada.

$$C = -5.9107 + 1.9811 \times 10^{-3} T + 5.3275 \rho \quad (\text{C.1.2})$$

Donde T esta en $^{\circ}\text{C}$, ρ en g/cm^3 y es válida en $15 \leq T \leq 60$.

Correlación propuesta por Tadayyon et al. (2002)

$$C = \frac{k_1 \rho [1 + \alpha_1 (T - 273)] + 1}{k_2 \rho [1 + \alpha_2 (T - 273)] - 1} \quad (\text{C.1.3})$$

Donde k_1 , α_1 , k_2 y α_2 son estimados como -0.9599, 1.9343e-4, 0.5858, 5.4613e-4, respectivamente, T esta en $^{\circ}\text{K}$ y ρ en kg/m^3 .

C.2 Sulfato de amonio sólido

C.2.1 Capacidad calorífica

La expresión está dada por Perry et al. (1997):

$$Cp_S = 0.39$$

Donde:

Cp_S = Capacidad calorífica del sulfato de amonio sólido en $\text{cal}/\text{gr}^{\circ}\text{C}$.

Expresión válida para el intervalo de 2 a 55°C .

C.2.2 Densidad

La expresión está dada por Perry et al. (1997):

$$\rho_c = 1.769 \quad (\text{C.2.1})$$

Donde:

ρ_c = Densidad del sulfato de amonio sólido en gr/cm^3

Expresión válida para el intervalo de 20 a 40°C .

C.2.3 Calor de cristalización

La expresión está dada por Mersmann (1995):

$$\Delta H_c = -0.136T - 7.54 \quad (\text{C.2.2})$$

Donde:

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

Expresión válida para el rango de temperatura de estudio. T = Temperatura en $^{\circ}\text{C}$.

C.3 Sulfato de amonio grado reactivo marca Fermont.

En la Tabla C.1 se muestra la composición del sulfato de amonio grado reactivo marca Fermont utilizado en la segunda etapa de este trabajo.

Tabla C.1: $(NH_4)_2SO_4$ grado reactivo

Contenido	%
$(NH_4)_2SO_4$	99.9
Materia Insoluble	0.003
Residuos después de ignición	0.005
Cloruro (Cl)	0.0004
Nitrato (NO_3)	0.0006
Fosfato (PO_4)	0.0003
Materiales pesados (como Pb)	0.0003
Hierro (Fe)	0.0003

C.4 Datos adicionales

C.4.1 Impulsor

El impulsor consta de tres aspas de 10 cm de longitud. En la Figura D.3 se muestran las dimensiones del agitador mayor.



Figura C.1: Vista 3D del impulsor mayor



Figura C.2: Vista 3D del impulsor menor

El impulsor menor tiene un diámetro de 7 cm el cual consta de 4 aspas y está situado a 3cm del impulsor mayor.

C.4.2 DTC de las semillas.

La Figura C.3 muestra la DTC de las semillas introducidas al cristalizador para la corrida a 600 rpm a lazo abierto. El intervalo de tamaño de las semillas en los experimentos de la cristalización continua vario desde 280 a 330 micras.

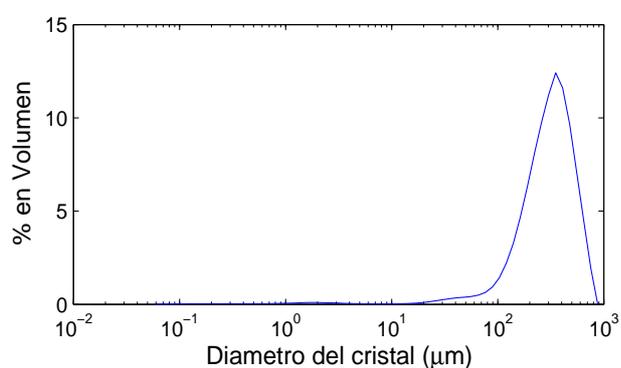


Figura C.3: DTC de las semillas en el experimento a 600 rpm

APÉNDICE D

Interfaces.

LabVIEW es una herramienta gráfica para pruebas, control y diseño mediante la programación. El lenguaje que usa se llama lenguaje G, donde la G simboliza que es lenguaje Gráfico.

Los programas desarrollados con LabVIEW se llaman Instrumentos Virtuales, o VIs, y su origen provenía del control de instrumentos, aunque hoy en día se ha expandido ampliamente no sólo al control de todo tipo de electrónica (Instrumentación electrónica) sino también a su programación embebida. Entre sus objetivos están el reducir el tiempo de desarrollo de aplicaciones de todo tipo (no sólo en ámbitos de Pruebas, Control y Diseño) y el permitir la entrada a la informática a profesionales de cualquier otro campo.

D.1 Programas en LabVIEW

Como se ha dicho LabVIEW es una herramienta gráfica de programación, esto significa que los programas no se escriben, sino que se dibujan, facilitando su comprensión. Al tener ya pre-diseñados una gran cantidad de bloques, se le facilita al usuario la creación del proyecto, con lo cual en vez de estar una gran cantidad de tiempo en programar un dispositivo/bloque, se le permite invertir mucho menos tiempo y dedicarse un poco más en la interfaz gráfica y la interacción con el usuario final. Cada VI consta de dos partes diferenciadas:

- **Panel Frontal:** El Panel Frontal es la interfaz con el usuario, la utilizamos para interactuar con el usuario cuando el programa se está ejecutando. Los usuarios podrán observar los datos del programa actualizados en tiempo real (como van fluyendo los datos). En esta interfaz se definen los controles (los usamos como entradas, pueden ser botones, marcadores etc..) e indicadores (los usamos como salidas, pueden ser gráficas).
- **Diagrama de Bloques:** es el programa propiamente dicho, donde se define su funcionalidad, aquí se colocan íconos que realizan una determinada función y se interconectan (el código que controla el programa –. Suele haber una tercera parte icono/conector que son los medios utilizados para conectar un VI con otros VIs.

En el panel frontal, encontraremos todo tipos de controles o indicadores, donde cada uno de estos elementos tiene asignado en el diagrama de bloques una terminal, es decir el usuario podrá diseñar un proyecto en el panel frontal con controles e indicadores, donde estos elementos serán las entradas y salidas que interactuarán con la terminal del VI. Podemos observar en el diagrama de bloques, todos los valores de los controles e indicadores, como van fluyendo entre ellos cuando se está ejecutando un programa VI.

D.2 VI Flujo de Refrigerante.

Este programa fue desarrollado principalmente para medir la frecuencia de las señales digitales (binarias) y posteriormente convertirlas en un valor decimal de flujo de refrigerante. El programa entonces mide y registra el flujo volumétrico que pasa a través del sensor de flujo.

En el panel de frontal se muestra el puerto y la línea del modulo de adquisición de datos desde donde se adquiere la señal, así como un led el cual indica que se está recibiendo una señal en forma de pulsos, la frecuencia de la señal obtenida, el flujo y un botón de paro que detiene el programa.



Figura D.1: VI Flujo de Refrigerante(Panel Frontal).

En la Figura D.2 se muestra el diagrama de bloques del frecuencímetro. Un frecuencímetro es un instrumento que sirve para medir la frecuencia, contando el número de repeticiones de una onda (en este caso cuadrada) en un intervalo de tiempo, mediante el uso de un contador que acumula el número de periodos. El valor contado se indica en el panel frontal y el contador se pone a cero, para comenzar a acumular el siguiente periodo de muestra. Al final se hace la conversión de frecuencia a flujo volumétrico.

El ciclo interno del VI se encarga de contar el número de pulsos por segundo, mientras que el ciclo exterior, guarda la información de cada ciclo y actualiza el valor del flujo de refrigerante.

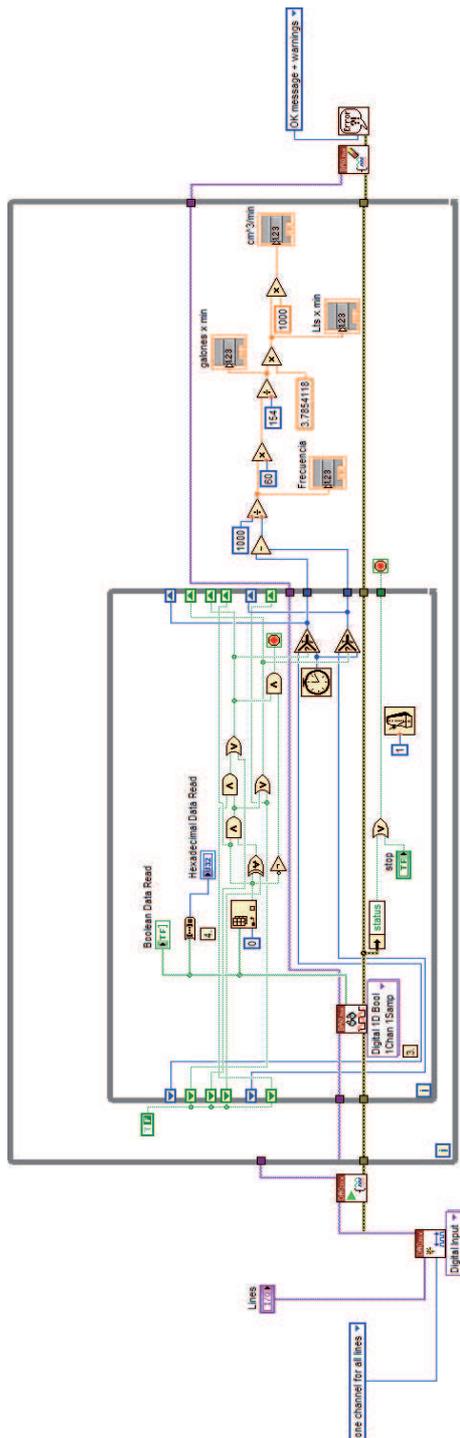


Figura D.2: VI Flujo de Refrigerante(Diagrama de bloques).

D.3 VI Programa Principal

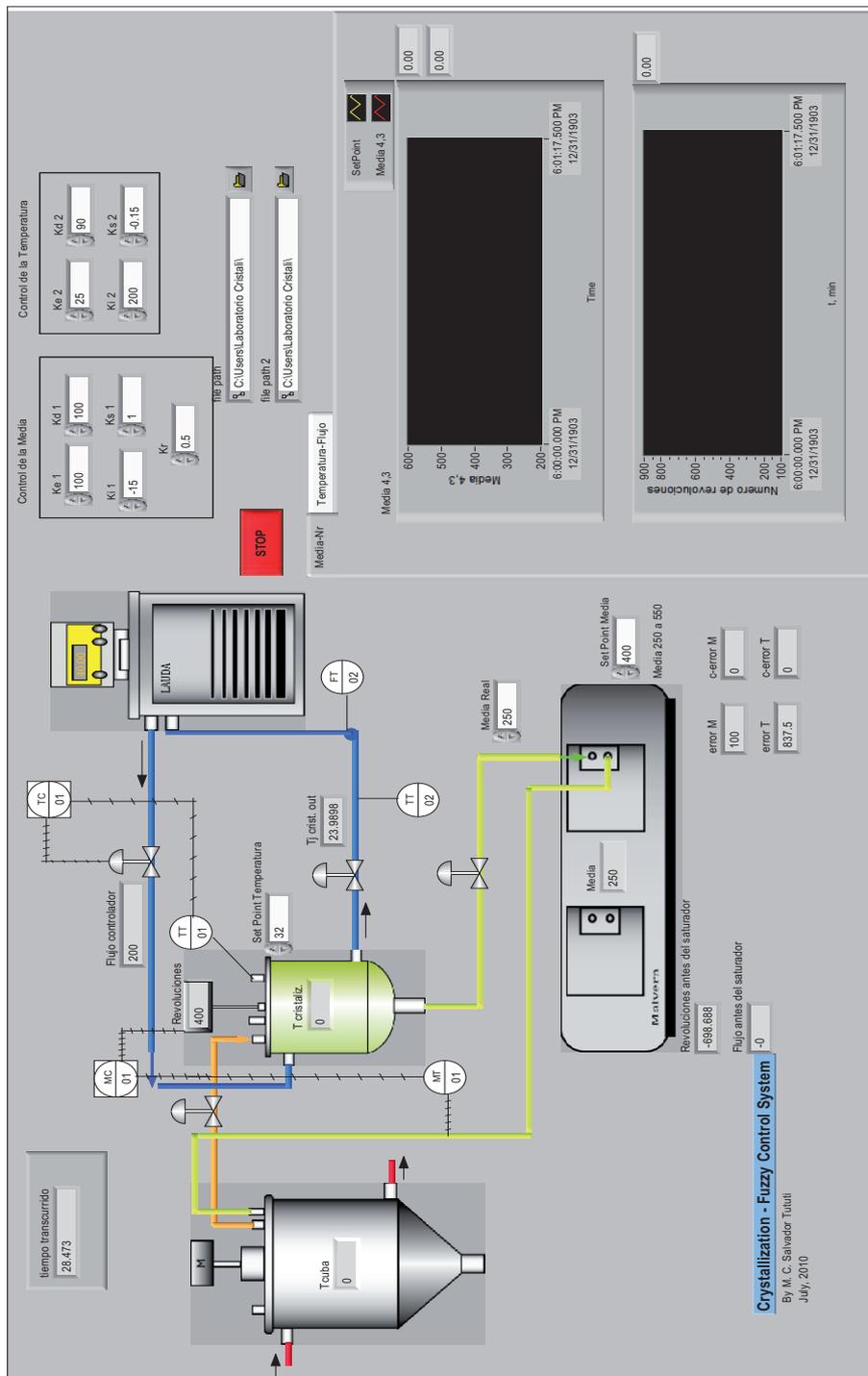


Figura D.3: VI Programa Principal(Panel Frontal).

La Figura D.3 muestra el panel frontal del programa principal para las corridas experimentales a lazo cerrado. El panel frontal consta de los equipos usados, los controles e indicadores de temperatura, flujo, agitación y tamaño medio de cristales. Los datos obtenidos del equipo son presentados en forma numérica así como en forma gráfica.

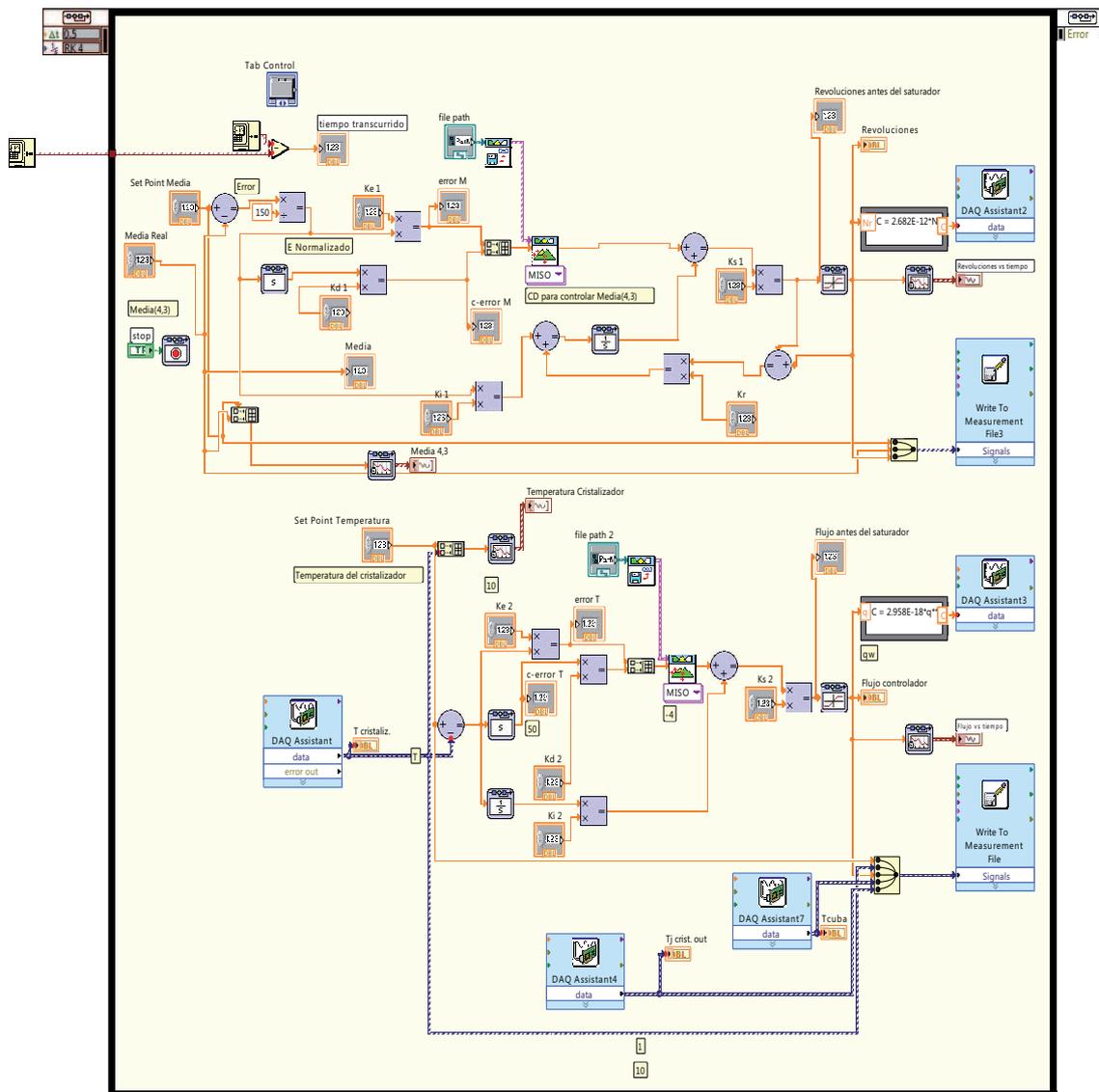


Figura D.4: VI Programa Principal(Diagrama de bloques).

El diagrama de bloques del programa principal es mostrado en la Figura D.4. En este programa se designó un periodo de muestreo de 2.5 segundos. El ciclo principal consta de dos lazos de control (Lazo $T - q_a$ y lazo $L_{43} - N_r$). Los componentes principales de los lazos de control son los controladores difusos, diseñados con el toolkit de lógica difusa de LabVIEW. En el lazo de control del tamaño medio se diseñó además un sistema anti-reset windup. La señal del tamaño medio de los cristales se obtuvo mediante el intercambio dinámico de datos con el mastersizer, mientras que para la temperatura del cristalizador se obtuvo de los termopares y del módulo de adquisición de datos correspondiente. Las señales de control fueron enviadas a través de los módulos correspondientes.