

Cristalización

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

29 de Junio de 2021



- Recordatorio de la clase anterior
- Objetivos de la Clase
- Cristalización
 - Crecimiento del Cristal
 - Diámetro del Cristal y su relación con el crecimiento
 - Equipos de Cristalización

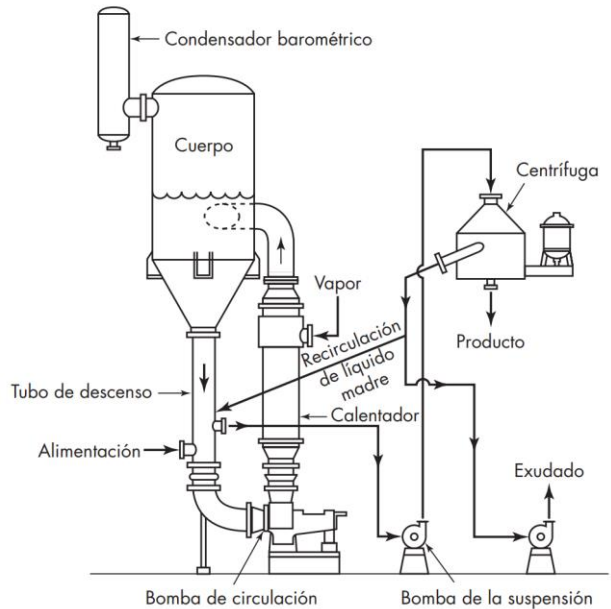
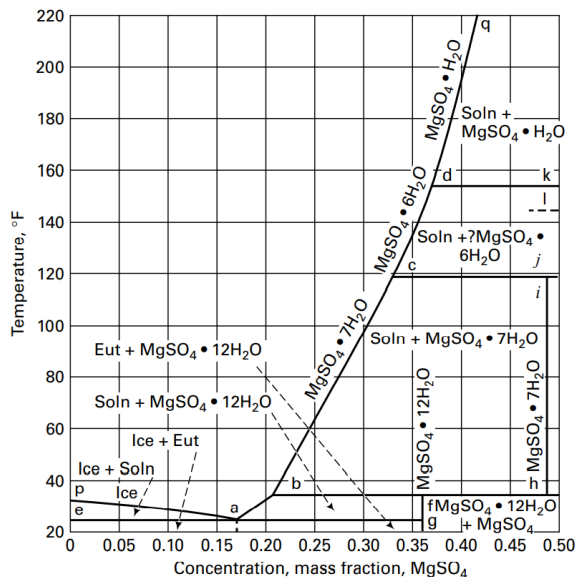
Objetivos de la Clase

- Conocer las etapas de la formación de un cristal
- Comprender el concepto de fuerza motriz que rige en el proceso de cristalización
- Entender el proceso de crecimiento del cristal y su relación con el diámetro del mismo
- Conocer los equipos más importantes en la industria de cristalización

Fundamentos de la Cristalización

Para entender el funcionamiento de la cristalización hay que entender como es el impacto de la concentración del líquido que ingresa sobresaturado tanto a nivel de compuestos que puede formar (diagrama de fases) como a nivel de la fuerza motriz disponible

Adicionalmente, hay que entender el proceso de formación y crecimiento de los cristales ya que terminan impactando en el tiempo de residencia necesario y la capacidad del cristalizador.

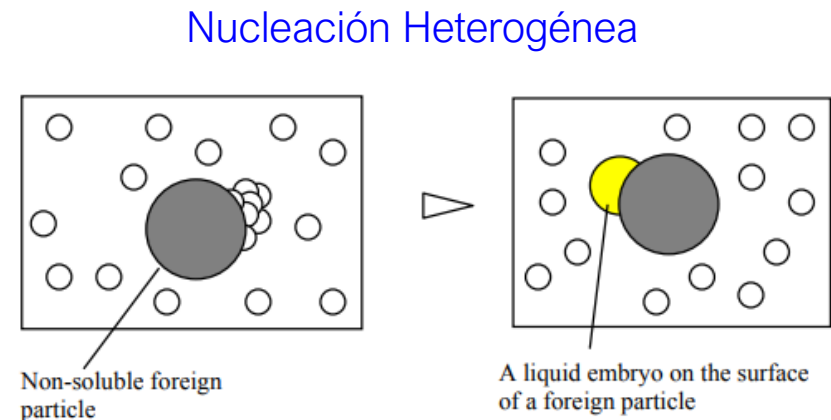
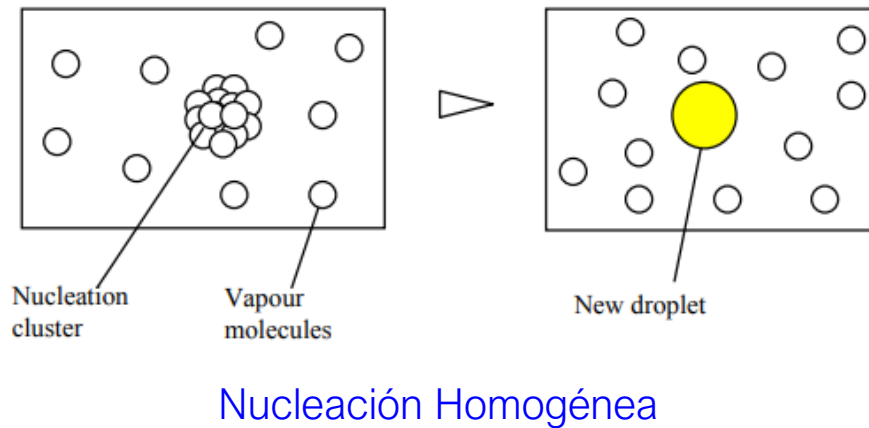


Etapas para la Formación de Cristales

El concepto que se refiere al nacimiento de cuerpos muy pequeños en el interior de una fase homogénea sobresaturada se conoce como nucleación.

Si estamos dentro de un sistema de una fase que no se ve influenciada en absoluto por ningún tipo de sólidos, incluyendo las paredes del recipiente u otro sólido extraño presente, se conoce como **nucleación homogénea**.

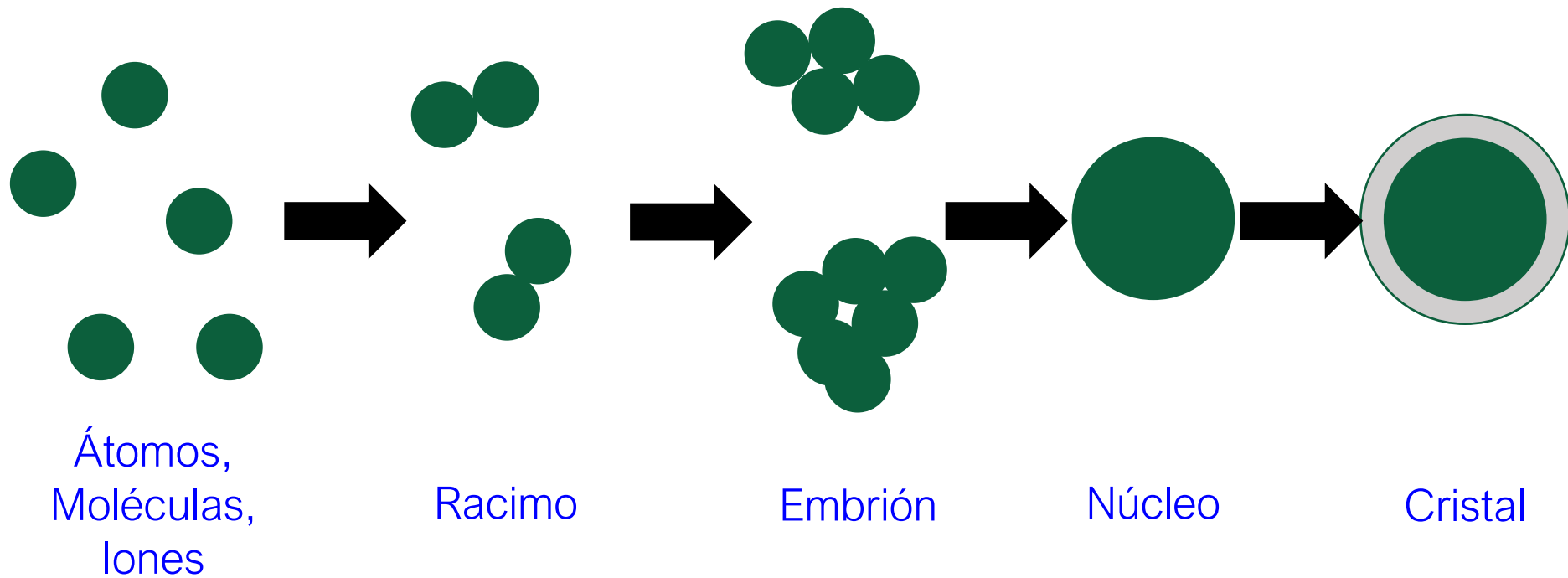
Una variante de la nucleación homogénea tiene lugar cuando partículas sólidas de sustancias extrañas influyen sobre el proceso de nucleación catalizando un aumento de la velocidad de nucleación para una sobresaturación y la nucleación homogénea sólo ocurrirá después de un tiempo dilatado. Esto se le conoce como **nucleación heterogénea**



Nucleación Homogénea

En la industria, generalmente no se tiene el proceso de nucleación homogénea debido a las limitaciones de tiempo y dinero, a excepción de las reacciones de precipitación.

Sin embargo, los fundamentos de este proceso son importantes para comprender los fundamentos de los tipos más útiles de nucleación



Por ejemplo, para formar un cristal de agua se requiere aprox. 80 moléculas

Nucleación Heterogénea y Secundaria

En el caso de la nucleación heterogénea, el efecto de estas partículas sólidas adicionales es reducir la energía que se requiere para realización la nucleación.

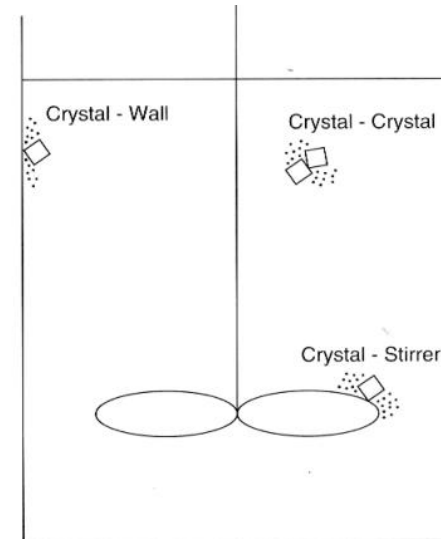
Este solido permite reducir, dependiendo el ángulo con el que contacte al líquido, la tensión superficial del sistema, promoviendo la formación de los núcleos.

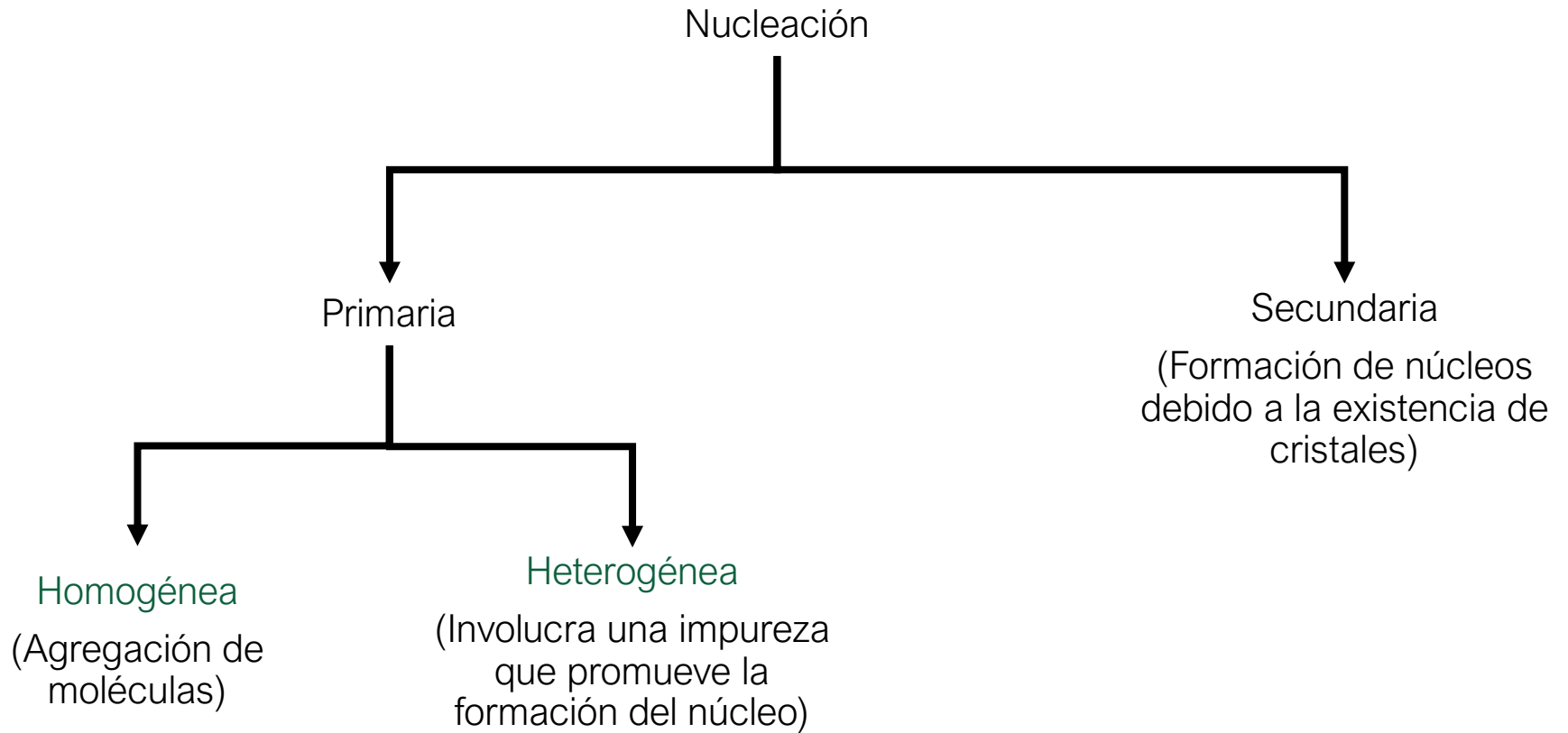
En el caso de que el proceso de nucleación es promovido por la presencia de los cristales de la especie en cuestión, estamos refiriéndonos a la nucleación secundaria. En esta nucleación existen dos tipos: Nucleación por el esfuerzo cortante del fluido y Nucleación por colisión (entre cristales existentes o los cristales de las paredes)

Nucleación Heterogénea



Nucleación Secundaria





Solubilidad y Saturación

La cristalización, nos basamos en aprovechar la diferencia de solubilidad de un compuesto a diferentes condiciones (fuerza motriz). Para ello, podemos:

1. Disminuir la temperatura del Sistema
2. Aumentar la presión del sistema
3. Adicional un compuesto adicional (proceso de salinación)

Con ello, podemos decir que una mezcla que tiene una concentración mayor de soluto que la concentración de equilibrio, decimos que el sistema está **sobresaturado**.

En el caso de mezclas de baja sobresaturación, tenemos que la fuerza motriz es:

$$\Delta c = c - c^*$$

Donde c y c^* son las concentraciones de la solución y del punto de saturación en equilibrio, respectivamente.

La tasa de sobresaturación (S) es:

$$S = c/c^*$$

Y la sobresaturación relativa (φ):

$$\varphi = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1$$

Solubilidad y Saturación

Este grado de sobresaturación finalmente termina impactando en el tamaño de los cristales y generalmente, esta relación viene dada por la ecuación de Kelvin:

$$\ln \left(\frac{c}{c^*} \right) = \left(\frac{4v_s \sigma_{s,L}}{\nu R T D_p} \right)$$

Donde:

v_s = Volumen molar de los cristales (m³/kmol)

$\sigma_{s,L}$ = Tensión interfacial (J/m²)

ν = número de iones o moléculas de soluto (-)

R = Constante de los gases (J/kmol/K)

T = Temperatura de la solución (K)

D_p = Diámetro del cristal (m)

Para concentraciones bajas:

$$\ln \left(\frac{c}{c^*} \right) \approx \frac{(c - c^*)}{c^*} = \left(\frac{4v_s \sigma_{s,L}}{\nu R T D_p} \right)$$

Crecimiento del Cristal

En un inicio, se pensaba que la tasa de crecimiento del cristal es similar a lo planteado en la teoría de transferencia de masa. Es decir,

$$\frac{dm}{dt} = k_c A (c - c_s)$$

Donde:

$\frac{dm}{dt}$ = Tasa de depositación de masa sobre la superficie del cristal.

A = Área superficial del cristal.

k_c = Coeficiente de transferencia de masa.

c = Concentración de masa de soluto en el seno de la solución supersaturada o sobresaturada.

c_s = Concentración de masa de soluto en la solución en el punto de saturación.

Esta es una teoría propuesta por Noyes y Whitney en 1897, pero fue contradicha por Miers.

Crecimiento del Cristal

Debido a lo demostrado experimentalmente por Miers, Valetton propone la actual teoría que define el crecimiento del cristal que se compone de dos etapas:

- Transferencia de masa del soluto desde el seno de la solución hacia la interfaz.
- Deposición del soluto en la superficie del cristal.

Entonces, en la primera etapa, tenemos que la tasa de depositación de masa en el cristal viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dm}{dt} = k_c A (c - c_i)$$

Donde c_i es la concentración de supersaturación en la interface.

Entonces, en la primera etapa, tenemos que la tasa de depositación de masa en el cristal viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{dm}{dt} = k_c A (c - c_i)$$

Donde c_i es la concentración de supersaturación en la interface.

Y en la segunda etapa, se asume una pseudo reacción de primer orden en el proceso de depositación, con el fin de integrar el soluto en el cristal, por lo que la ecuación es:

$$\frac{dm}{dt} = k_i A (c_i - c_s)$$

En este par de ecuaciones, nos encontramos en el problema de conocer la concentración en la interfaz!!

Pero, combinamos ambas ecuaciones:

$$\frac{dm}{dt} = k_c A (c - c_i)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_i A (c_i - c_s)$$

Si hacemos un reordenamiento de la última ecuación:

$$c_i = \frac{1}{A} \frac{1}{k_i} \frac{dm}{dt} + c_s$$

Reemplazando en la primera ecuación:

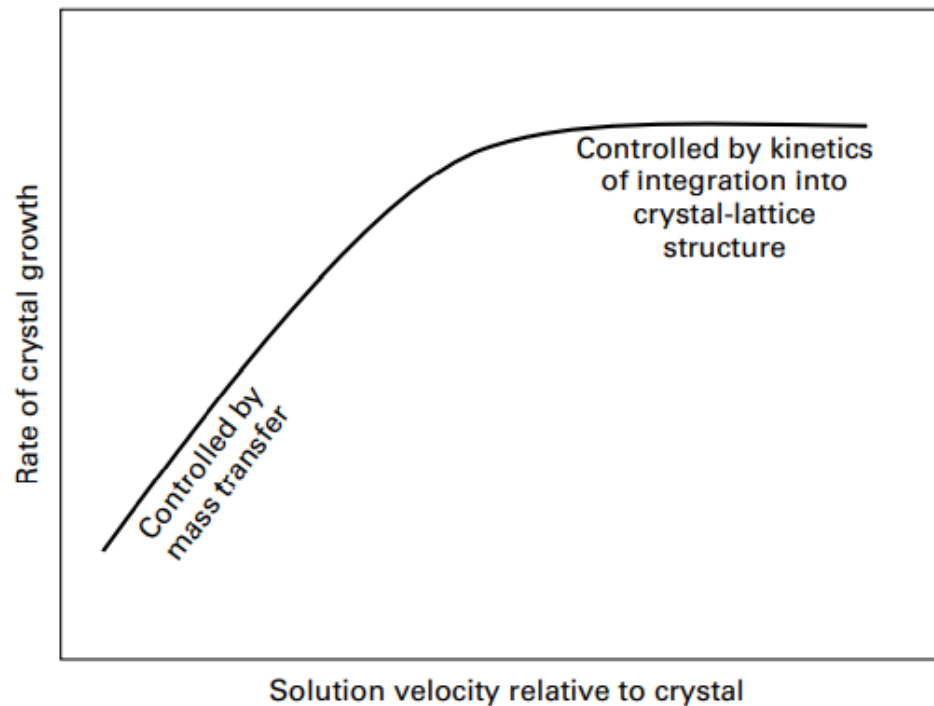
$$\frac{dm}{dt} = k_c A \left(c - \frac{1}{A} \frac{1}{k_i} \frac{dm}{dt} - c_s \right)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c_s)}{(k_i + k_c)/k_c k_i} = \frac{A(c - c_s)}{1/k_i + 1/k_c}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c_s)}{(k_i + k_c)/k_c k_i} = \frac{A(c - c_s)}{1/k_i + 1/k_c}$$

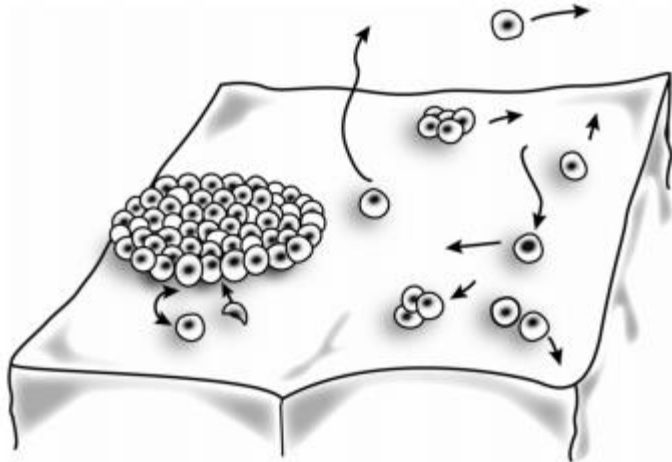
De esta expresión, se sabe, debido a análisis experimentales que k_c depende de la velocidad de la solución que está adyacente al cristal.

Por lo que a bajas velocidades, la tasa de crecimiento es controlada por la primera etapa y para velocidades altas, tenemos que la tasa de crecimiento es controlada por la segunda etapa debido a que k_c es más grande que k_i .



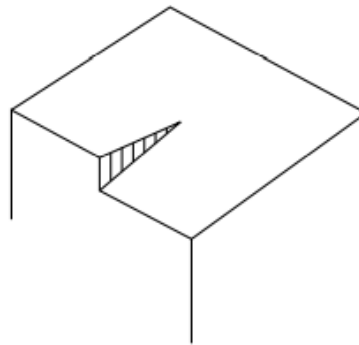
Existen otras teorías para determinar el proceso de incorporación del soluto en el cristal (segunda etapa), tales como:

- Teoría de Crecimiento en 2 Dimensiones
- Modelo de Capa de Difusión
- Modelo de Burton-Cabrera-Frank (BCK)

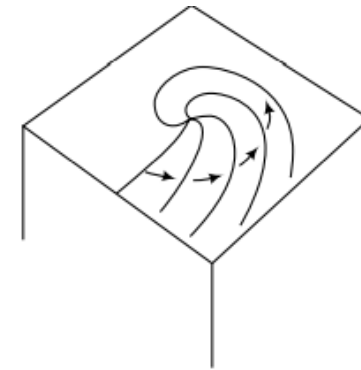


Teoría de Crecimiento en 2 Dimensiones

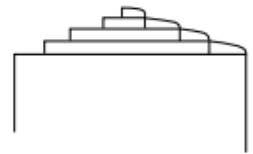
Modelo de Burton-Cabrera-Frank (BCK)



Screw
dislocation



Growth
spiral

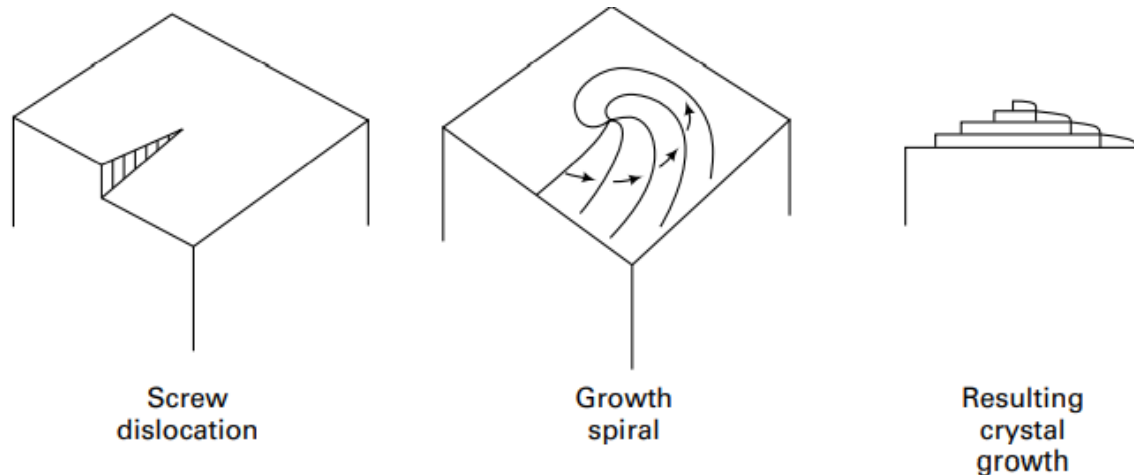


Resulting
crystal
growth

En el caso del Modelo BCF, está basado en el crecimiento en espiral empezando desde una dislocación de tornillo.

Y este modelo predice una tasa de crecimiento proporcional a $(c_i - c_s)^2$ a bajas supersaturaciones y $(c_i - c_s)$ a altas supersaturaciones.

Desafortunadamente, las teorías no predicen los valores de k_i . Por lo cual, típicamente en la cristalización k_c se obtiene usando correlaciones empíricas (por ejemplo, la analogía de Chilton-Colburn) y k_i se determina en cálculos posteriores desde datos experimentales.



Diámetro del Cristal y su relación con el crecimiento

A pesar de que los cristales no crecen como esferas, se puede derivar una ecuación para el aumento de diámetro de un cristal esférico con el fin de tener alguna aproximación de las dimensiones de los cristales.

Con ello, usamos la ecuación de crecimiento del cristal:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{A(c - c_s)}{1/k_i + 1/k_c}$$

Si englobamos los términos de transferencia en un coeficiente global de transferencia:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_c}$$

Entonces la ecuación de crecimiento queda:

$$\frac{dm}{dt} = K_c A(c - c_s)$$

Entonces la ecuación de crecimiento queda:

$$\frac{dm}{dt} = K_c A (c - c_s)$$

Donde, tenemos que si estamos suponiendo una esfera, los términos:

$$A = \pi D_p^2$$

$$m = \frac{\pi D_p^3}{6} \rho$$

D_p es el diámetro del cristal y ρ es la densidad del cristal.

Con ello, tenemos que la ecuación la podemos reescribir como:

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{2K_c(c - c_s)}{\rho} = \frac{2K_c\Delta c}{\rho}$$

Con ello, tenemos que la ecuación la podemos reescribir como:

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{2K_c(c - c_s)}{\rho} = \frac{2K_c\Delta c}{\rho}$$

Con esto tenemos dos situaciones:

- Sistema controlado por el término de depositación del soluto en el cristal (k_i), con ello, se puede asumir que k_i es independiente del diámetro del cristal, por lo que:

$$\frac{\Delta D_p}{\Delta t} = \frac{2k_i\Delta c}{\rho}$$

- Sistema controlado por k_c , en dicho caso tendríamos que tener en cuenta si estamos en un sistema de alta velocidad o baja velocidad.

Generalmente, se asume que el crecimiento de los cristales es controlado por el término k_i

Equipos de Cristalización

Los equipos usados para la cristalización los podemos agrupar según su modelo de operación, su método de alcanzar la supersaturación y sus características.

Modo de Operación	Método para alcanzar la supersaturación	Características del Cristalizador para lograr el crecimiento del cristal
Batch Continuo	Enfriamiento Evaporación	Agitando o no agitando Con o Sin deflectores Circulación del licor o circulación del magma Con chaqueta o con bobinas Con clasificación o no

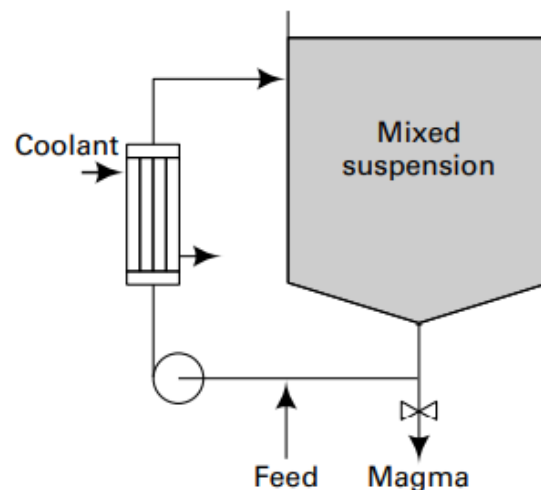
El tipo de cristalizador seleccionado dependerá del efecto de la temperatura sobre la solubilidad, es decir, si la solubilidad varía de manera significativa o no con un cambio de la temperatura.

Equipos de Cristalización: Cristalizador de Circulación en Batch

En estos equipos se evita la no agitación del sistema debido a que puede resultar en cristales de tamaño muy grande y que contienen un mayor grado de impureza debido a que se puede llegar a atrapar parte del licor en el cristal.

Adicional a la agitación, tenemos que en estos sistemas tenemos que mantener el licor en movimiento. Este movimiento lo podemos hacer:

- **Externamente:** Si se usa esta configuración queremos que el licor o magma circule a alta velocidad por el intercambiador de calor para obtener una transferencia de energía alta y minimizar al mismo tiempo la formación de cristal en el intercambiador

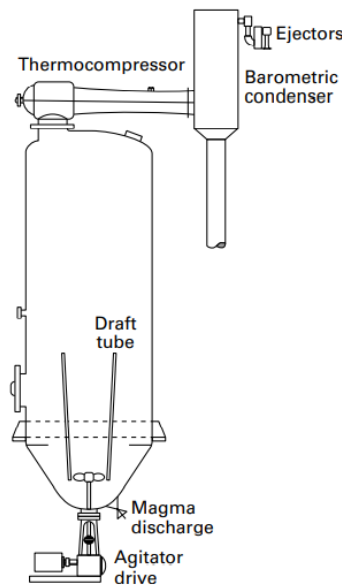


Equipos de Cristalización: Cristalizador de Circulación en Batch

En estos equipos se evita la no agitación del sistema debido a que puede resultar en cristales de tamaño muy grande y que contienen un mayor grado de impureza debido a que se puede llegar a atrapar parte del licor en el cristal.

Adicional a la agitación, tenemos que en estos sistemas tenemos que mantener el licor en movimiento. Este movimiento lo podemos hacer:

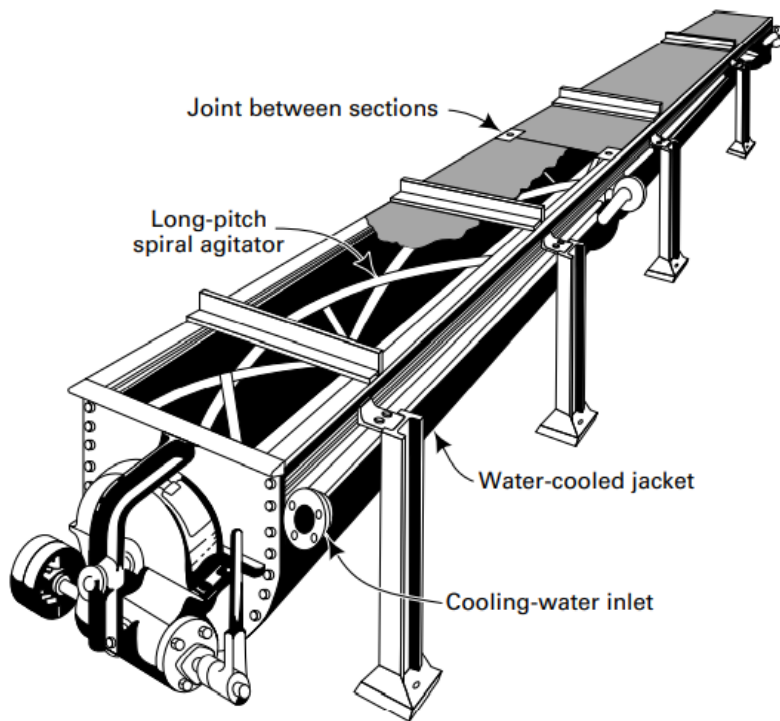
- **Internamente:** El licor o magma circula a través de un tubo de aspiración que además es una hélice que permite agitar el sistema



Equipos de Cristalización: Cristalizador por Enfriamiento Continuo

En este cristalizador, la alimentación fluye a través de un recipiente semicircular, típicamente de 1 metro de ancho y entre 3 a 12 metros de largo.

Este recipiente cuenta con una chaqueta enfriadora y un agitador de helicoidal que rapa las paredes y que tiene una velocidad baja (3-10 rpm).



En este sistema, el proceso de cristalización es controlado por la tasa de transferencia de masa y la mayor resistencia a dicha transferencia la encontramos en el magma.

Conceptos Revisados en la Clase

- Conocer las etapas de la formación de un cristal
- Comprender el concepto de fuerza motriz que rige en el proceso de cristalización
- Entender el proceso de crecimiento del cristal y su relación con el diámetro del mismo
- Conocer los equipos más importantes en la industria de cristalización

Cristalización

IIQ2023 - Operaciones Unitarias II

José Rebolledo Oyarce

29 de Junio de 2021

