

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
CURSOS ESPECIALES DE GRADO**



**ANÁLISIS DE LOS EFECTOS SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO  
TERMODINÁMICO, FUGACIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS,  
GENERADOS POR CAMBIOS DE PRESIÓN, TEMPERATURA, TASA DE  
ALIMENTACIÓN Y TASA DE DESALOJO EN UN SISTEMA DE  
ALMACENAMIENTO REFRIGERADO**

**PRESENTADO POR:**

ROOSMARY BARRIOS MEJÍAS  
MAYERLIN CEDEÑO HERNÁNDEZ

**Trabajo de grado presentado ante la Universidad de Oriente, como requisito  
parcial para optar al título de:  
INGENIERO QUÍMICO**

**BARCELONA, OCTUBRE DEL 2011**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI  
ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ÁREAS ESPECIALES DE GRADO**



**ANÁLISIS DE LOS EFECTOS SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO  
TERMODINÁMICO, FUGACIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS AL  
EFECTUAR CAMBIOS DE PRESIÓN, TEMPERATURA, TASA DE  
ALIMENTACIÓN Y TASA DE DESALOJO EN UN SISTEMA DE  
ALMACENAMIENTO REFRIGERADO**

**ASESOR**

---

Ing. Ivelia Avendaño

**BARCELONA, OCTUBRE DE 2011**

**UNIVERSIDAD DE ORIENTE**  
**NÚCLEO DE ANZOÁTEGUI**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**AREAS ESPECIALES DE GRADO**



**ANÁLISIS DE LOS EFECTOS SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO  
TERMODINÁMICO, FUGACIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS AL  
EFECTUAR CAMBIOS DE PRESIÓN, TEMPERATURA, TASA DE  
ALIMENTACIÓN Y TASA DE DESALOJO EN UN SISTEMA DE  
ALMACENAMIENTO REFRIGERADO**

**JURADO**

**EL JURADO CALIFICADOR HACE CONSTAR QUE ASIGNÓ A ESTE  
TRABAJO DE GRADO LA CALIFICACIÓN DE:**

**APROBADO**

---

**Ing. Isvelia Avendaño**  
**Asesor Académico**

---

**Ing. Frank Parra**  
**Jurado Principal**

**BARCELONA, OCTUBRE DE 2011**

## **RESOLUCIÓN**

*De acuerdo al Artículo 44 del reglamento de trabajos de grado: “Los trabajos de grado son de exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, el cual participará al Consejo Universitario”*

## **DEDICATORIA**

El siguiente trabajo se lo dedico principalmente a Jehová dios todopoderoso, pues gracias a su guía y bendición pude alcanzar este logro y permanecer en sus caminos, por darme la fuerza y la sabiduría para terminar victoriosamente esta carrera que con tantos obstáculos emprendí.

A mi madre Juana de Barrios y a mi padre Raúl Barrios, por estar conmigo en todo momento y por darme el apoyo que necesite en los momentos más difíciles, haciendo sacrificios que solo nosotros conocemos, por haber confiado en mí y darme ánimos a pesar de los diversos obstáculos.

**ROOSMARY BARRIOS**

El trabajo presentado a continuación se lo dedico principalmente a dios todopoderoso y a la virgen del valle porque sin su ayuda y bendición no podía haber alcanzado este logro, que es muy importante en mi vida.

A mi madre Alicia de Cedeño y a mi padre Luis Cedeño, igualmente a tomas José Velásquez por estar conmigo en todo momento y por darme el apoyo que necesite en los momentos más difíciles; al igual que por haber confiado en mí y darme ánimos a pesar de los diversos obstáculos.

**MAYERLIN CEDEÑO**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Jehová Dios, todopoderoso por este logro personal.

A mis padres: (Raúl y Juana). Por el apoyo y la dedicación que me brindaron, y los esfuerzos y sacrificios que estuvieron dispuestos a hacer con el fin de cumplir esta meta.

A mis hermanos: (Raúl, Rogers, Roxines, Rudy, Renny y Roxianni). Con quienes de uno y otra forma conté para alcanzar esta meta.

A mis sobrinos que han sido una fuente de inspiración para esforzarme para alcanzar este logro.

A mi abuela Celestina por estar siempre pendiente de mis estudios.

A José R. Rodríguez por estar siempre dispuesto a brindarme apoyo, ánimo y comprensión en los últimos momentos de mi carrera a pesar de la presión y los compromisos.

A todos aquellos compañeros de estudios con quienes compartí alegría y tristezas entre ellos Jesús, Ana e Irismar. En especial, agradezco a mi amiga Yulitxa García, por estar siempre pendiente de mí y brindarme su ayuda durante el tiempo que pudimos estudiar juntas y así facilitarme las cosas.

A mis compañeros de área que nos brindaron palabras de ánimo y aliento, en especial a María Gabriela y a Viceyni. Lo logramos amigas.

A mis compañeros de monografía, Mayerlin y Enrique, porque a pesar de los inconvenientes y dificultades, pudimos completar y lograr este proyecto.

Igualmente le agradezco a nuestra asesora la ingeniera Isvelia Avendaño por guiarnos en la realización de nuestro proyecto y por todos los conocimientos que junto a los profesores de las áreas nos impartió incondicionalmente. Y al profesor Frank Parra que a pesar de sus compromisos dispuso de su tiempo para dedicárnoslo en la corrección y sugerencia para nuestro proyecto.

**ROOSMARY BARRIOS**

En primer lugar a dios por mostrarme siempre el camino correcto y darme fuerza y sabiduría.

A mis familiares por haber confiado en mí y estar conmigo en las buenas y malas , pero en especial a mis hermanos; Marielys, Mairelys y Luis José por estar siempre pendiente de mí y apoyarme cuando lo necesite. También a mi sobrino Luis Sebastián por agregar su toque de dulzura dentro de mi familia.

A José Velásquez por haberme ayudado en la culminación de mis estudios y por haber estado siempre pendiente de mí.

A mis amigas María Gabriela, Viceyni, Roosmary y Mariana por haber compartido conmigo muchas experiencias, así como al resto de las personas que me acompañaron durante la realización de la carrera.

A todos los profesores del departamento de ingeniería química en especial a Frank Parra por habernos prestado su colaboración durante el desarrollo de este trabajo.

Al igual que nuestra asesora ingeniero Isvelia Avendaño por habernos brindado su conocimiento y apoyo durante la realización de esta monografía.

**MAYERLIN CEDEÑO**

## RESUMEN

La realización de esta investigación, apunta hacia la necesidad de conocer más a fondo el comportamiento de las propiedades y variables que toman lugar en los sistemas de almacenaje refrigerado, como parte fundamental en la estructura del negocio del gas natural, además de conocer los procesos inherentes a los sistemas de almacenaje refrigerado, así como las ventajas y desventajas de estos sistemas.

Para llevar a cabo la investigación, la metodología tuvo diferentes enfoques, en lo que respecta al tipo de investigación y técnicas utilizadas, donde se utilizó tanto la investigación documental como descriptiva, apoyándose en el uso del simulador HYSYS 3.2, como herramienta fundamental para la consecución de los objetivos. La investigación permitió describir los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, energía libre de Gibbs y fugacidad, al variar los rangos de presión y temperatura en un sistema de almacenamiento refrigerado. Por otro lado se analizaron las eventuales situaciones que podrían generarse al cargar y descargar este tipo de tanques en lo que respecta a la tasa de alimentación y desalojo.

De los resultados obtenidos, se destaca la importancia que tiene el control de las variables de proceso, en este caso de la presión y la temperatura, ya que se pudo determinar que los valores de la constante de equilibrio termodinámico se ven afectados al incrementarse producto de las caídas de presión y por los aumentos de temperatura. La evaluación del comportamiento de la energía libre de Gibbs, permitió establecer el carácter espontáneo del proceso, donde se libera energía al disminuir la presión y aumentar la temperatura, indicando un incremento de la entropía. Por otro lado al analizar el comportamiento de los índices de fugacidad, se determinó la sensibilidad y la tendencia al cambio del propano como compuesto de estudio, al disminuir la presión y al aumentar la temperatura del sistema respectivamente.

Por último y apoyado en los resultados obtenidos, se pudo analizar como se ve afectado un sistema de almacenamiento refrigerado al ser cargado a altas tasas de

alimentación y al ser descargado a altas tasas de desalojo, determinando que en ambas situaciones es posible generar problemas operacionales, al generar formación de espuma por agitación y por generación de vacío por succión respectivamente. Todo esto permitió recomendar las mejores prácticas al operar tanques de almacenamiento refrigerado.

## TABLA DE CONTENIDO

RESOLUCIÓN .....	iv
DEDICATORIA .....	v
AGRADECIMIENTOS .....	vii
RESUMEN.....	ix
TABLA DE CONTENIDO.....	xi
CAPITULO I.....	1
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Descripción del problema .....	1
1.3 Objetivos .....	3
1.3.1 Objetivo general.....	3
1.3.2 Objetivos específicos .....	3
CAPITULO II .....	5
MARCO TEORICO.....	5
2.1 Generalidades.....	5
2.1.1 Fases de la industria del Gas Natural .....	5
2.1.2 Líquidos del Gas Natural (LGN) .....	6
2.2. Almacenamiento .....	6
2.2.1 Tipos de almacenamiento del gas licuado.....	7
2.2.1.1 Almacenamiento presurizado.....	7
2.2.1.2 Almacenamiento semipresurizado .....	7
2.2.1.3 Almacenamiento refrigerado.....	7
2.3 Recipientes de almacenamiento .....	9
2.4 Clasificación de los recipientes de almacenamiento de gas según su diseño .....	9
2.4.1 Recipientes atmosféricos.....	9

2.4.2 Recipientes presurizados.....	12
2.4.3 Recipientes refrigerados.....	13
2.4.3.1 Características de los tanques refrigerados .....	15
2.5 Descripción de los procesos inherentes a un sistema de almacenaje refrigerado .....	16
2.5.1 Proceso de refrigeración.....	16
2.5.2 Proceso de recuperación de vapor.....	17
2.6 Ventajas y desventajas de los sistemas de almacenaje refrigerado.....	17
2.6.1 Ventajas.....	17
2.6.2 Desventajas .....	18
2.7 Equilibrio de fases.....	18
2.7.1 Presión de vapor.....	18
2.7.2 Punto de ebullición.....	19
2.7.3 Propiedades críticas de los hidrocarburos .....	19
2.7.3.1 Temperatura critica .....	20
2.7.3.2 Presión critica.....	20
2.7.3.3 Volumen Crítico.....	20
2.8 Constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ).....	20
2.8.1 Aplicaciones.....	23
2.9 Energía libre de Gibbs.....	23
2.10 Fugacidad en sistemas bifásicos (f).....	25
2.11 Diagramas de fases.....	28
2.11.1 Diagrama de fases para el propano refrigerado .....	30
CAPITULO III.....	32
MARCO METODOLOGICO.....	32
3.1 Metodología utilizada.....	32
3.1.1 Revisión bibliográfica .....	32
3.1.2 Entrevista personal no estructurada .....	33
3.1.3 Investigación Descriptiva.....	33

3.2 Descripción del simulador de procesos AspenTech HYSYS 3.2.....	33
3.3 Describir los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs, generados por cambios sobre la presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalojo en un sistema de almacenaje refrigerado.....	35
CAPITULO IV .....	45
DESARROLLO DE LA MONOGRAFIA .....	45
4.1 Discusión y análisis de resultados.....	45
4.1.1 Descripción de los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, sobre la energía libre de Gibbs y de la fugacidad, generados por cambios sobre la presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalojo en un sistema de almacenaje refrigerado.....	45
4.1.1.1 Efectos de la sensibilización de presión a temperatura constante sobre la constante de equilibrio termodinámico ( $K_{eq}$ ) .....	46
4.1.1.2 Efectos de la sensibilización de presión a temperatura constante sobre la Energía Libre de Gibbs .....	50
4.1.1.3 Efectos de la sensibilización de presión a temperatura constante sobre los índices de fugacidad .....	53
4.1.1.4 Efectos de la sensibilización de temperatura a presión constante sobre la constante de equilibrio termodinámico ( $K_{eq}$ ) .....	57
4.1.1.5 Efectos de la sensibilización de temperatura a presión constante sobre la Energía Libre de Gibbs .....	61
4.1.1.6 Efectos de la sensibilización de temperatura a presión constante sobre los índices de fugacidad .....	64
4.1.1.7 Efectos de la sensibilización de la tasa de alimentación y de descarga sobre la constante de equilibrio termodinámico, energía libre de Gibbs y sobre los índices de fugacidad .....	67
4.2 Recomendación de las mejores prácticas de prevención para la operación de tanques refrigerados. ....	69
4.3 Conclusiones .....	71

4.4 Recomendaciones.....	73
BIBLIOGRAFÍA .....	75
METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:.....	77

# CAPITULO I

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1 Introducción

El gas natural ha demostrado ser un factor de desarrollo importante en países que cuentan con grandes reservas de hidrocarburos, además, gracias a sus ventajas económicas y ecológicas resulta cada día más atractivo, representando en la actualidad la segunda fuente de energía de mayor utilización después del petróleo.

Venezuela es el país latinoamericano con la mayor cantidad de reservas probadas de gas natural, contando con más de 150 MTPC (mil trillones de pies cúbicos). El hecho de poseer tal patrimonio, nos compromete aún más como ingenieros de procesos a preservar y aprovechar al máximo todos los beneficios que ofrece este hidrocarburo. Como futuros profesionales, está en nuestras manos manejar de forma eficaz, entre muchos otros aspectos, las propiedades termodinámicas que nos servirán de herramienta a lo largo de todo el negocio del gas natural para obtener de tan preciado hidrocarburo, todo el provecho que su comercialización conlleva. Termodinámicamente hablando, el gas natural, como sustancia individual tiene una tendencia al cambio, el hecho de que existan ciertas propiedades o definiciones que nos permitan predecir estos cambios, hace pensar en la necesidad de estudiarlos, como una medida de prevención ante situaciones indeseadas.

### 1.2 Descripción del problema

En el negocio del gas natural, para el diseño de recipientes de almacenaje de gas, así como en el diseño de muchos otros equipos, las evaluaciones se inician a partir de la idealidad de los sistemas, pero es al transcurrir del tiempo cuando es

necesario conocer las posibles variaciones que pueden ocurrir en estos equipos con respecto a las condiciones para las cuales fueron diseñados inicialmente. El análisis de este fenómeno es estudiado por una serie de propiedades denominadas residuales y de mezclado, todas estas partiendo del estudio de la Energía Libre de Gibbs, la cual es de gran importancia cuando se desea conocer la magnitud del ordenamiento o desorden molecular de un sistema en lo que respecta a variaciones de entropía, que pudiesen generarse tanto por cambios de presión como de temperatura.

La fugacidad juega un papel fundamental en el diseño de tanques de almacenamiento de productos especialmente volátiles en sistemas refrigerados, ya que se debe tomar en consideración el equivalente a la fase vapor de lo que se podría generar (volatilizar) dentro de los recipientes. Si este efecto no se toma en consideración, en la ocurrencia de fallas operacionales en donde se vea alterada la condición óptima de almacenaje de un producto, puede correrse el riesgo de que se genere sobrepresión en el tanque, lo que se traduce en un ambiente peligroso de no tomar las medidas preventivas y/o correctivas adecuadas. Por tal motivo es esencial estudiar el equilibrio de fases en este tipo de sistema de almacenaje, para lo cual es necesario manejar las variaciones de energía en el sistema, cuando ocurren variaciones de presión y temperatura, producto de fallas operacionales o bien cuando se esté cargando o descargando este tipo de tanques de almacenamiento refrigerado.

El estudio del comportamiento de la constante de equilibrio, puede ser realizado apoyándose en el uso de los diagramas de fases, quienes representan un lenguaje en la industria del gas natural, en el sentido de que permiten conocer las condiciones del lugar de trabajo a través de variables de fácil medición como son la presión y la temperatura. Su análisis y manejo son fundamentales debido a que se puede reducir la ocurrencia de fallas, analizándolas antes de que estas se produzcan, siempre que los diagramas de fases sean utilizados apropiadamente. Con este trabajo se pretende advertir, sobre la importancia que tiene el conocimiento de todas estas

propiedades y conceptos termodinámicos en el negocio del gas natural en la etapa de almacenaje de gas, para este caso, almacenaje refrigerado. El ingeniero de procesos debe estar capacitado para poder identificar la mejor aplicación de los conceptos aquí analizados, a fin de evitar cualquier inestabilidad del proceso o daños en las instalaciones que acarreen un impacto económico en los equipos y/o puedan poner en riesgo el personal que labora en el lugar, además como valor agregado a la investigación, este estudio permitirá establecer algunas recomendaciones sobre las mejores prácticas de prevención al operar tanques refrigerados.

### **1.3 Objetivos**

#### **1.3.1 Objetivo general**

Analizar los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs, generados por cambios en las variables de presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalojo, en un sistema de almacenaje refrigerado.

#### **1.3.2 Objetivos específicos**

- ✓ Enunciar los fundamentos teóricos de la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs.
- ✓ Describir los procesos inherentes a un sistema de almacenaje refrigerado.
- ✓ Describir los efectos sobre los parámetros enunciados, generados por cambios sobre la presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalojo en un sistema de almacenaje refrigerado.

- ✓ Enumerar las ventajas y desventajas de los sistemas de almacenaje refrigerado.
  
- ✓ Recomendar las mejores prácticas de prevención para la operación de tanques refrigerados.

## CAPITULO II

### MARCO TEORICO

#### 2.1 Generalidades

##### 2.1.1 Fases de la industria del Gas Natural

**a.- Producción:** Consiste en llevar el gas desde los yacimientos del subsuelo hasta la superficie, a través de pozos productores. En el subsuelo, el gas se encuentra disuelto o en la capa de gas en los yacimientos de condensado –“Gas Asociado”- y en yacimientos de gas libre –“Gas No Asociado”-.

**b.- Separación:** Una vez en la superficie, el gas natural es sometido a un proceso de separación de líquidos (petróleo, condensado y agua) en recipientes metálicos a presión llamados separadores. Cuando se trata de gas libre, no asociado con el petróleo, este proceso no es necesario, y el gas va directamente al siguiente paso.

**c.- Tratamiento:** Es un paso previo a la fase de procesamiento, para eliminar las impurezas que trae el gas natural, como agua, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), helio y sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S). El agua se elimina con productos químicos que absorben la humedad. El H<sub>2</sub>S se trata y elimina en plantas de endulzamiento. Estas impurezas se recuperan y pueden ser comercializadas con otros fines.

**d.- Extracción de líquidos:** Este proceso es al que se somete el gas natural rico libre de impurezas, con la finalidad de separar el gas metano seco (CH<sub>4</sub>) de los llamados “Líquidos del Gas Natural” (LGN), integrados por etano, propano, butanos, pentanos (gasolina natural) y nafta residual.

**e.- Compresión:** Es el proceso al que se somete el Gas Metano Seco, con la finalidad de aumentarle la presión y enviarlo a sistemas de transporte y distribución para su utilización en el sector industrial y doméstico y en las operaciones de producción de la industria petrolera (inyección a los yacimientos y a los pozos que producen por Gas Lift).

**f.- Fraccionamiento:** Los Líquidos del Gas Natural (LGN) se envían a las plantas de fraccionamiento, donde se obtiene por separado etano, propano, butano normal e isobutano, gasolina natural y nafta residual, que se almacenan en forma refrigerada y presurizada en recipientes esféricos.

### **2.1.2 Líquidos del Gas Natural (LGN)**

Partes de gas natural recuperadas en estado líquido en los separadores e instalaciones de tratamiento de los gases. Entre los líquidos de gas natural se incluyen el etano, el propano, los butanos, los pentanos, la gasolina natural y los condensados. Además pueden contener, en pequeñas cantidades, productos distintos a los hidrocarburos.

## **2.2. Almacenamiento**

La actividad de almacenamiento consiste en recibir, mantener en depósitos temporalmente y entregar gas, a través de un conjunto de equipos e instalaciones dispuestos para tal fin que forman parte de los sistemas de transporte. El almacenamiento de gas permite flexibilidad operacional y mantiene estables los niveles de producción, independientemente de los cambios en la demanda.

## **2.2.1 Tipos de almacenamiento del gas licuado**

### **2.2.1.1 Almacenamiento presurizado**

El gas licuado puede ser almacenado en superficie, en tanques presurizados a temperatura ambiente. La presión de diseño es el parámetro mas importante en ese tipo máxima de operación se determina mediante el cálculo de la presión de vapor del líquido a temperatura máxima de operación esperada.

### **2.2.1.2 Almacenamiento semipresurizado**

Los tanques de uso semipresurizado son utilizados para productos con presiones de vapor por debajo de la presión atmosférica a la máxima temperatura esperada, si la presión de vapor del líquido del gas natural no es suficiente para prevenir evaporación excesiva, el líquido puede ser almacenado en tanques cilíndricos verticales no presurizados.

### **2.2.1.3 Almacenamiento refrigerado**

El almacenamiento de gases en su punto de ebullición ha previsto a la industria el método más económico y seguro para almacenar grandes cantidades de gas en su estado líquido, la decisión de usar este método es función del volumen de líquido a ser almacenado, tasa de llenado, propiedades físicas y termodinámicas del compuesto que se quiere almacenar, capital invertido y gasto de operación.

Los tanques de almacenamiento refrigerado son más económicos que los tanques presurizados para almacenaje de productos líquidos livianos, estos tanques

son generalmente bastante grande, con capacidad de 30.000 a 100.000 Bls, se utilizan cuando el almacenamiento subterráneo no es posible.

La temperatura de operación es la temperatura de ebullición de los productos, mediante un sistema de refrigeración mecánica se mantiene las condiciones de presión y temperatura de los productos almacenados.

Éste tipo de almacenamiento se emplea para gases que se licúan a presión a la temperatura atmosférica. En el almacenamiento criogénico, el gas está a la presión atmosférica o cerca de ella y permanece líquido debido a la baja temperatura. También puede funcionar un sistema con una combinación de presión y temperatura reducida. El término "criogenia" se refiere por lo común a temperaturas por debajo de  $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $-150\text{ }^{\circ}\text{F}$ ). No obstante, algunos gases se licúan entre  $-101\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $-150\text{ }^{\circ}\text{F}$ ) y la temperatura ambiente. El principio es el mismo; pero las temperaturas criogénicas crean diferentes problemas con los materiales de construcción y aislamiento.

El gas licuado se debe mantener en su punto de ebullición o por debajo de él. Es posible utilizar la refrigeración, pero la práctica habitual consiste en enfriamiento por evaporación. La cantidad de líquido evaporado se minimiza mediante el aislamiento. El vapor se puede descargar a la atmósfera (desecho), comprimirse y volverse a licuar o utilizar.

Para temperaturas muy bajas con aire líquido y sustancias similares, el tanque puede tener paredes dobles con el espacio intermedio evacuado. Como ejemplo se tiene el matraz Dewar, muy conocido, En la actualidad se construyen tanques grandes e incluso líneas de tuberías en esta forma. Una buena alternativa es utilizar paredes dobles sin vacío; pero con un material de aislamiento en el espacio intermedio. La

perlita y las espumas de plástico son de los materiales de aislamiento que se emplea de este modo. A veces, se utilizan tanto en aislamiento como el vacío.

Los materiales para recipientes de gas licuado deben ser apropiados para las temperaturas y no quebradizos, Se pueden utilizar algunos aceros al carbono hasta temperaturas de 59 °C (-75 °F) y aceros de bajas aleaciones hasta -101 °C (-150 °F) y, a veces, -129°C (-200 °F). Por debajo de esas temperaturas, los principales materiales que se emplean son los aceros inoxidables (AISI serie 300) y el aluminio.

### **2.3 Recipientes de almacenamiento**

Los recipientes se utilizan para el almacenaje de productos químicos, de solventes y de cualquier tipo de líquidos. Para asegurar la calidad y conformidad del producto con las especificaciones que se desean, todos los fabricantes de tanques y recipientes los fabrican según varios diseños y opciones tales como; forma, capacidad y material de contenido.

### **2.4 Clasificación de los recipientes de almacenamiento de gas según su diseño**

#### **2.4.1 Recipientes atmosféricos**

Este tipo de tanque es diseñado para albergar en él productos que no superan la presión atmosférica. Poseen sistemas de venteo, son abiertos a la atmósfera y usualmente se emplea una configuración cilíndrica vertical y en ocasiones horizontales o rectangulares con rangos en lo que concierne a sus tamaños, desde tanques pequeños, que son fabricados en talleres hasta recipientes muy grandes que tienen que ser fabricados en el campo debido a sus dimensiones.

### ✓ Tanques de techo cónico

Se usa generalmente para almacenar petróleo crudo o sus derivados, cuya presión de vapor es relativamente baja, por lo tanto, la presión en el tanque no excede a la presión atmosférica (ver Figura 2.1).



**Figura 2.1 Tanque de techo cónico**

### ✓ Tanques de techo flotante

Tienen la misma construcción del tanque de techo cónico, con la diferencia que el techo flota sobre el producto contenido. Estos pueden ser de techo flotante cerrado (ver Figura 2.2) y/o de techo flotante abierto (ver Figura 2.3).



**Figura 2.2 Tanque de techo flotante cerrado**



**Figura 2.3 Tanques de techo flotante abierto**

### 2.4.2 Recipientes presurizados

Son aquellos diseñados y equipados para almacenar productos a alta presión. Con estos tanques se pueden almacenar líquido del gas natural. Para diseñar estos tanques se utiliza como parámetro la presión máxima de operación, la cual se determina mediante el cálculo de la presión de vapor del líquido a la temperatura máxima de operación esperada.

#### ✓ Tanques presurizados cilíndricos

Estos son usados para almacenar cantidades entre 2.000 a 10.000 barriles. Su tamaño máximo es limitado por las restricciones entre el fabricante y el sitio de trabajo.

Una presión de diseño típica para los fabricantes está comprendida en el rango de 100 – 350 lpc. (Ver Figura 2.4).



**Figura 2.4 Tanques presurizados cilíndricos**

### ✓ **Tanques presurizados esféricos**

Tienen una capacidad de almacenamiento entre un rango de 1000 a 60.000 barriles y trabajan con una presión entre 100 a 400 lpc, respectivamente. Por lo tanto, tienen mayor capacidad de almacenaje por su forma geométrica y por su presión de trabajo. Ellas son armadas en el sitio que fue escogido. (Ver Figura 2.5)



**Figura 2.5 Tanques presurizados esféricos**

### **2.4.3 Recipientes refrigerados**

Este tipo de tanques, son utilizados para almacenar hidrocarburos líquidos a una temperatura por debajo de la temperatura atmosférica y a una presión cercana a la atmosférica, con o sin la ayuda de refrigeración, ya sea por evaporación del contenido del tanque o por circulación de un sistema de refrigeración.

Estos tanques son más económicos que los tanques presurizados ya que pueden almacenar grandes cantidades de productos líquidos livianos; son generalmente bastante grandes, con capacidad de 30.000 a 100.000 barriles.

Los tanques refrigerados almacenan productos a temperatura correspondientes a una presión de vapor ligeramente por encima de la presión atmosférica, para prevenir la entrada de aire y que se forme un vacío. Estos recipientes son aislados para prevenir la transferencia de calor a los productos almacenados y correspondientes pérdidas de vapor. La temperatura de operación es la temperatura de ebullición de los productos, mediante un sistema de refrigeración mecánica se mantiene las condiciones de presión y temperatura de los productos almacenado.

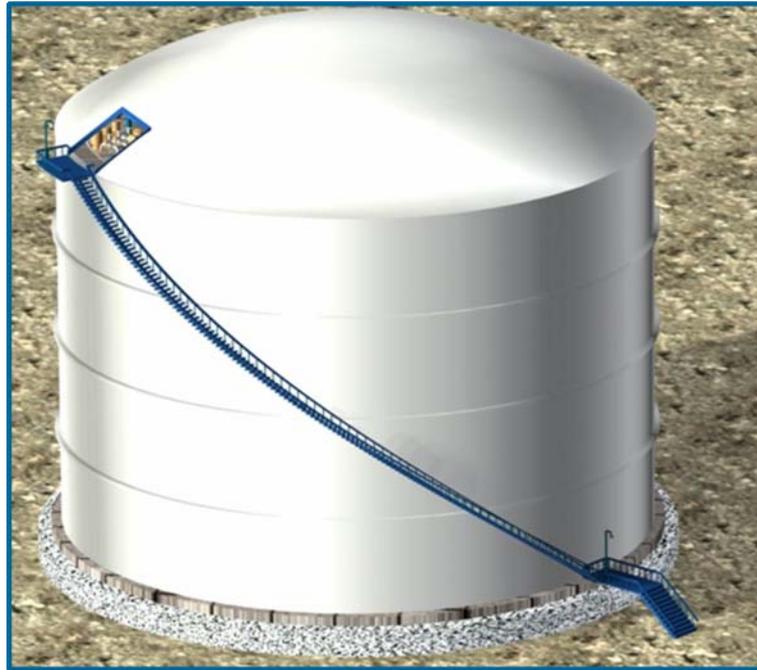
Entre los tanques refrigerados se tienen:

✓ **Tanques No Presurizados**

Para productos con presiones de vapor por debajo de la presión atmosférica a la máxima temperatura esperada.

✓ **Tanques Refrigerados**

Almacenan gases en su punto de ebullición, mediante refrigeración mecánica mantiene las condiciones (presión, temperatura) de los productos almacenados. (Ver Figura 2.6).



**Figura 2.6 Tanque refrigerado**

#### **2.4.3.1 Características de los tanques refrigerados**

- Trabajan con temperatura por debajo de la atmosférica y con presiones bajas de operación.
- Estos tanques deben ser calentados en el fondo y deben estar aislados.
- Requieren de una planta de refrigeración.

## **2.5 Descripción de los procesos inherentes a un sistema de almacenaje refrigerado**

### **2.5.1 Proceso de refrigeración**

Los sistemas de refrigeración, son de usados comúnmente en la industria de procesamiento del gas natural y los procesos relacionados con el petróleo, petroquímica e industrias químicas. Algunas aplicaciones incluyen el recobro de líquido del gas natural, recobro de gas licuado de petróleo, control de punto de rocío de hidrocarburos, condensación de reflujos para fraccionadores de hidrocarburos livianos y plantas de LGN. En los sistemas de almacenaje refrigerado, el propósito del proceso de refrigeración es pre-enfriar los productos provenientes de las torres de fraccionamiento (propano y butano), los cuales serán conducidos hacia los tanques de almacenamiento respectivos y por otro lado, condensar la descarga de los compresores de recuperación de vapor. La instalación de estos sistemas, por lo general requiere alrededor de 7000 hp para generar la refrigeración.

Los productos son refrigerados mediante un proceso de refrigeración mecánica, a través del cual se reduce la temperatura de un fluido que va a ser enfriado por debajo de aquella que puede alcanzarse cuando se utiliza agua o aire a condiciones ambientales. La temperatura producida depende de la meta del proceso. Si la meta es producir líquidos para ventas, las bases económicas controlan la temperatura especificada. Si es para alcanzar el punto de rocío de un hidrocarburo, esta especificación gobierna la temperatura requerida.

### **2.5.2 Proceso de recuperación de vapor**

El propósito de los sistemas de recuperación de vapor, es el de recobrar los vapores de propano y butano producidos en los tanques de almacenamiento respectivos, condensarlos y devolverlos al tanque de almacenamiento correspondiente. Por lo general los sistemas de almacenaje refrigerado cuentan con dos unidades de recuperación de vapor, una en operación y la otra de reserva en caso de que falle la principal o requiera mantenimiento.

Una manera de evitar las emisiones de estos gases y obtener un ahorro económico importante es instalar unidades de recuperación de vapores en los tanques de almacenamiento refrigerado. Las unidades de recuperación de vapores son sistemas relativamente simples que pueden capturar aproximadamente 95 por ciento de los vapores con elevado poder calorífico. Estas unidades pueden operar hasta con un promedio de cuatro tanques de almacenamiento conectados por unidad.

La instalación de estas unidades recuperadoras de vapor, permiten simultáneamente evitar emisiones de sustancias peligrosas al ambiente, ventajas económicas de ahorro al evitar que estos vapores de alto costo sean desperdiciados, venteados o quemados y al mismo tiempo mantener la seguridad y control de los tanques de almacenamiento.

## **2.6 Ventajas y desventajas de los sistemas de almacenaje refrigerado**

### **2.6.1 Ventajas**

- Trabajan con baja presión de operación por lo que permite trabajar con mayor seguridad.

- Almacena grandes cantidades de Gas Natural (superior a 60000 barriles), por lo que el costo es mínimo por unidad.
- Su operación es fácil y sencilla.
- Permite realizar inventario del volumen del líquido con una gran facilidad.

### 2.6.2 Desventajas

- Son afectados por la transferencia de calor.
- La manera de llenado y vaciado afecta la efectividad de estos procesos, debido a los riesgos de contaminación del producto que se está almacenado.

## 2.7 Equilibrio de fases

En física y química, se observa que para cualquier sustancia o elemento material, modificando sus condiciones de temperatura o presión, pueden obtenerse distintos estados o fases, denominados estados de agregación de la materia, en relación con las fuerzas de unión de las partículas (moléculas, átomos o iones) que la constituyen.

### 2.7.1 Presión de vapor

Es la presión de la fase gaseosa o vapor de un sólido o un líquido sobre la fase líquida, para una temperatura determinada, en la que la fase líquida y el vapor se encuentra en equilibrio dinámico; su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas. Este fenómeno también lo presentan los sólidos; cuando un sólido pasa al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido también hablamos de presión de vapor. En la situación de equilibrio, las fases reciben la denominación de **líquido saturado** y **vapor saturado**.

### **2.7.2 Punto de ebullición**

En almacenaje, distribución y transporte es muy importante conocer el punto de ebullición del gas porque esto determina la manera en que se va a almacenar, transportar y distribuir. Al momento de almacenar el gas se debe tomar en cuenta cual es su estado natural y los requerimientos que se tengan para el mismo; para almacenar un hidrocarburo en estado gaseoso a condiciones normales se puede disminuir su temperatura por debajo del punto de ebullición de manera que este condense (lo cual reduce su volumen) y se pueda almacenar más cantidad por unidad de volumen. En el transporte y distribución de igual manera debemos conocer el punto de ebullición y los requerimientos del gas para seleccionar la forma más práctica y segura de transportarlo teniendo en cuenta también que las condiciones del medio ambiente pueden afectar esta propiedad.

### **2.7.3 Propiedades críticas de los hidrocarburos**

Es el conjunto de condiciones físicas de presión, temperatura y volumen, a las cuales la densidad y otras propiedades del líquido y gas se vuelven idénticas, es decir, es un punto a una presión y temperatura dada donde físicamente no puede diferenciarse si se trata de gas o líquido.

Las propiedades críticas se deben tomar en cuenta en casi todos los procesos del gas natural ya que estas demarcan los estados de los hidrocarburos en los diagramas de fases que constituyen la base del lenguaje en el negocio del gas natural y a través de ellos es posible conocer y analizar el comportamiento de los fluidos. El factor de compresibilidad juega un papel importante en el almacenaje de gas, puesto que determina que tan compresible puede ser el gas de manera que se pueda reducir su volumen al máximo, para facilitar su manejo y control. La presión y temperatura crítica, el factor de compresibilidad crítico y el volumen crítico son utilizados en

correlaciones generalizadas para obtener datos importantes y necesarios en los procesos, esta es una manera muy sencilla y práctica en la que solo se necesitan valores de T y P que siempre se tienen a mano en un proceso.

### **2.7.3.1 Temperatura crítica**

En la práctica, cada compuesto tiene una temperatura crítica ( $T_c$ ). Si la temperatura del gas está sobre la temperatura crítica, el gas no se puede condensar, sin importar la presión aplicada. Esta temperatura es también la más alta temperatura a la cual una sustancia puede existir en forma líquida.

### **2.7.3.2 Presión crítica**

La presión del vapor de un líquido a la temperatura crítica se llama presión crítica ( $P_c$ ). La presión crítica es la mínima presión que se debe aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la temperatura crítica en otras palabras a la temperatura crítica, es la más alta presión en la que un material puro puede existir como gas en equilibrio con su líquido.

### **2.7.3.3 Volumen Crítico**

Es el volumen ocupado por una cierta masa, por lo general una molécula gramo de una sustancia líquida o gaseosa en su punto crítico.

## **2.8 Constante de equilibrio ( $K_{eq}$ )**

El concepto de Constantes de Equilibrio ( $K_{eq}$ ) es muy útil para describir el comportamiento de los sistemas bifásicos de muchos componentes. Estas constantes,

tomadas de tablas o estimadas mediante ecuaciones de estado apropiadas, constituyen la base de la simulación termodinámica de equilibrios entre petróleo y gas.

La constante de equilibrio de un componente “i” se define mediante la siguiente relación:

$$K_{eq_i} = y_i / x_i \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde:

$y_i$  = Fracción molar del componente “i” en la fase gas.

$x_i$  = Fracción molar del componente “i” en la fase líquido.

La primera aproximación a los valores que toman las  $K_{eq_i}$  puede obtenerse a partir de dos leyes muy simples.

- ✓ **La ley de Raoult**, que para soluciones ideales establece que *“la presión de Vapor de un componente de una mezcla es proporcional a la concentración de dicho componente y a la presión de vapor del componente puro”*.
- ✓ **La ley de Dalton**, de presiones parciales para mezclas gaseosas ideales que establece que *“la presión parcial de un componente en una mezcla de gases es proporcional a la fracción molar de dicho componente y a la presión total del sistema”*.

Expresadas simbólicamente estas leyes adoptan la forma:

Ley de Raoult:  $P_{v_i} = P_{v_{i0}} * x_i$  (ecuación 2)

Ley de Dalton:  $P_i = P * y_i$  (ecuación 3)

Donde:

$P_{vi}$  = Presión de vapor del componente “i” en la mezcla.

$P_{vi0}$  = Presión de vapor del componente “i” puro (este valor depende de la temperatura de trabajo).

$P_i$  = Presión parcial que ejerce el componente “i” en una mezcla gaseosa a presión  $P$ .

$P$  = Presión total de la mezcla gaseosa.

Cuando el gas está en equilibrio con el líquido, las presiones  $P_i$  y  $P_{vi}$  deben ser iguales pues hacen referencia al mismo valor (la presión del componente “i” como gas), de modo que igualando ambos valores se obtiene:

$$y_i / x_i = K_{eq_i} = P_{vi0} / P \quad (\text{ecuación 4})$$

Que expresado en forma logarítmica da lugar a:

$$\log (K_{eq_i}) = \log (P_{vi0}) - \log (P) \quad (\text{ecuación 5})$$

Esta ecuación indica que si se grafica el logaritmo de la constante de equilibrio en función del logaritmo de la presión del sistema ( $P$ ) se debe obtener un gráfico lineal de pendiente “-1” y ordenada igual a “ $\log (P_{vi0})$ ” donde el  $\log (P)$  toma el valor “0”.

A mayores presiones el alejamiento con respecto al comportamiento ideal es muy marcado. Sin embargo existe un punto donde el comportamiento de las  $K_{eq}$  es predecible.

Si se estuviera trabajando a la Temperatura Crítica de la mezcla, al aumentar la presión, en algún punto se alcanzaría la presión crítica del sistema. En dicho punto (por definición, el punto crítico de la mezcla) las propiedades intensivas del gas y del

líquido serían iguales. De este modo todas las  $X_i$  serían iguales a las  $Y_i$ , forzando a todas las  $K_{eq}$  de la mezcla a que adopten el valor uno (“1”).

### 2.8.1 Aplicaciones

Las  $K_{eq}$ s tienen amplia aplicación en los cálculos para sistemas en equilibrio termodinámico. Es bastante simple demostrar que para un sistema de líquido y vapor en equilibrio, debe cumplirse la relación:

$$\sum_{i=1}^m \frac{(K_i - 1)z_i}{(K_i - 1)V + 1} = 0 \quad (\text{ecuación 6})$$

Donde:

$m$  = Número de componentes de la mezcla

$z_i$  = Fracción molar del componente "i-ésimo" en la mezcla.

$V$  = Fracción de moles de la mezcla que se encuentran en fase Gas.

Y la resolución de esta ecuación (que se realiza en forma iterativa) brinda los parámetros básicos para el cálculo de las propiedades de ambas fases en equilibrio

## 2.9 Energía libre de Gibbs

En termodinámica, la energía libre de Gibbs o entropía libre es un potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de energía. La energía libre de Gibbs, es utilizada como función de estado y su aplicación se limita para sistemas a presión y temperatura constantes, representando la energía disponible para realizar un trabajo.

A fin de determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa, se utiliza la función termodinámica de la Energía libre de Gibbs:

$$G = H - T \cdot S \quad (\text{ecuación 7})$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{ecuación 8})$$

Donde:

$\Delta G$ : Variación de Energía Libre de Gibbs.

$\Delta H$ : Variación de Entalpía.

T: Temperatura del sistema.

$\Delta S$ : Variación de Entropía.

La energía libre de Gibbs, es útil para estudiar las condiciones de equilibrio que se encuentran en reacciones químicas y cambios de fases.

$\Delta G = 0 \rightarrow$  Equilibrio

$\Delta G < 0 \rightarrow$  Proceso espontáneo

$\Delta G > 0 \rightarrow$  Proceso no espontáneo

Si una mezcla no está en equilibrio, la liberación de la energía de Gibbs en exceso (o la energía de Helmholtz en las reacciones a volumen constante) es el "motor" que cambia la composición de la mezcla hasta que se alcanza el equilibrio. La constante de equilibrio se puede relacionar con el cambio de la energía libre de Gibbs estándar de la energía por medio de la ecuación:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (\text{ecuación 9})$$

## 2.10 Fugacidad en sistemas bifásicos (f)

La Fugacidad es la medida del potencial químico en la forma de "presión ajustada". Está directamente relacionada con la tendencia de una sustancia de preferir una fase (líquida, sólida o gas) frente a otra. A una temperatura y presión fijas, el agua (por ejemplo) tendrá una fugacidad diferente para cada fase. Aquella fase con la menor fugacidad será la más favorable; la sustancia minimiza entonces la Energía libre de Gibbs. El concepto de fugacidad fue introducido por el químico americano Gilbert N. Lewis en su obra "La presión osmótica en las soluciones concentradas y las leyes de las soluciones perfectas".

La fugacidad se define para tratar sustancias de una forma similar a la que usamos con gases ideales. Más que una magnitud física es una variable artificial con la que facilitamos el tratamiento de sustancias reales. La definición de la fugacidad de una especie en solución es paralela a la definición de fugacidad de una especie pura. Simplemente se escribe para la especie  $i$  en una mezcla de gases reales o en una solución de líquidos una ecuación análoga a la expresión de gas ideal,

$$\mu_{i\equiv i}(T) + RT \ln x \bar{f}_i \quad (\text{ecuación 10})$$

Donde;

$\bar{f}_i$ : Es la fugacidad de la especie  $i$  en solución.

al reemplazar el producto  $x_i P$  por  $\bar{f}_i$ .

$$\mu_i^{gi} = \mu_i(T) + RT \ln x_i P \quad (\text{ecuación 11})$$

Como todas las fases en equilibrio están a la misma temperatura, una alternativa y un criterio igualmente general se deduce inmediatamente a partir de la ecuación:

$$\tilde{f}_i^{\alpha} = \tilde{f}_i^{\beta} = \dots = \tilde{f}_i^{\pi} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (\text{ecuación } 12)$$

“En estos términos, fases múltiples a las misma T y P están en equilibrio cuando la fugacidad de cada especie constituyente es igual en todas las fases”. Este criterio de equilibrio es el que a menudo aplican los ingenieros químicos para resolver los problemas de equilibrio de fases.

Para el caso específico de un equilibrio vapor líquido de multicomponentes, la ecuación (2.11.2) se convierte en:

$$\tilde{f}_i^v = \tilde{f}_i^l \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (\text{ecuación } 13)$$

De acuerdo con la definición de la energía residual de Gibbs, la definición de una propiedad parcial proporciona una ecuación definitoria para la energía parcial residual de Gibbs. Así, después de multiplicar por n, se convierte en

$$nG^R = nG - nG^{gi} \quad (\text{ecuación } 14)$$

La ecuación que define la Energía Residual Parcial de Gibbs  $G_i^R$  es:

$$\bar{G}_i^R = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{gi} \quad (\text{ecuación } 15)$$

A partir de potencial químico también se obtiene:

$$\mu_i - \mu_i^{si} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (\text{ecuación 16})$$

Este resultado se combina con la siguiente ecuación y con la identidad  $\mu_i \equiv \bar{G}_i$ , obteniendo

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \bar{\phi}_i \quad (\text{ecuación 17})$$

En donde, por definición,

$$\bar{\phi}_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i P} \quad (\text{ecuación 18})$$

La relación adimensional  $\bar{\phi}_i$  se denomina *coeficiente de fugacidad de la especie i en solución*. Usualmente se aplica a la mayoría de los gases, el coeficiente de fugacidad se usa también para líquidos, en el caso de los gases la fracción en masa se reemplaza por  $y_i$ .

Para un gas ideal,  $\bar{G}_i^R$  es necesariamente cero; por lo tanto  $\bar{\phi}_i=1$ . Y

$$f_i^{si} = x_i P \quad (\text{ecuación 19})$$

De esta manera la fugacidad de la especie i en una mezcla de gas es igual a su presión parcial. Como todos los gases son ideales en presiones tendiendo a cero la fugacidad debe satisfacer:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (\text{ecuación 20})$$

De aquí se define el coeficiente de fugacidad,  $\phi$  como:

$$\phi = \frac{f}{P} \quad (\text{ecuación 21})$$

El coeficiente de fugacidad es adimensional y mide la "idealidad" de una sustancia. Cuanto más próximo a la unidad sea más ideal será y viceversa.

El equilibrio líquido-vapor es un ejemplo de especial interés. Son monocomponentes los sistemas en los que ninguna de sus fases son mezclas, todas las fases por tanto son componentes puros. En estos sistemas, las condiciones de equilibrio de fases son:

$$P^i = P^j \quad (\text{ecuación 23})$$

$$T^i = T^j \quad (\text{ecuación 24})$$

$$g^i = g^j \quad (\text{ecuación 25})$$

Indicando cada superíndice una fase, la tercera ecuación es equivalente a:

$$f^i = f^j \quad (\text{ecuación 26})$$

## 2.11 Diagramas de fases

Son representaciones gráficas que permiten el estudio del comportamiento de sistemas en equilibrio en función de variables como presión, temperatura y composición, en la cual se pueden observar los cambios de estado físico que sufre una sustancia pura (un componente) o mezcla (multicomponentes). En la Figura 2.7 se observa un diagrama de fases Presión vs. Temperatura, representando compuestos puros.

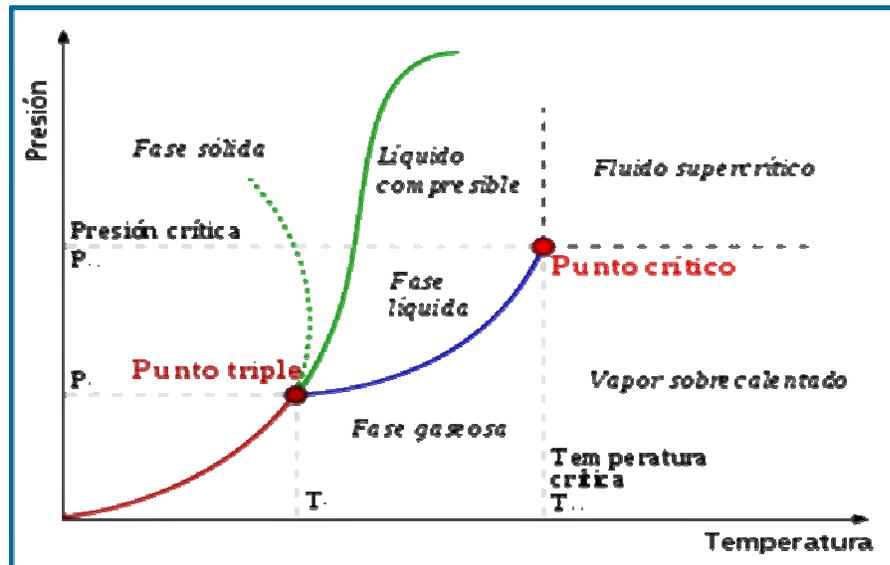


Figura 2.7 Diagrama de fases general (P vs. T), para compuestos puros

En la Figura 2.8 se observa un diagrama de fases Presión vs. Temperatura correspondientes a sistemas multicomponentes.

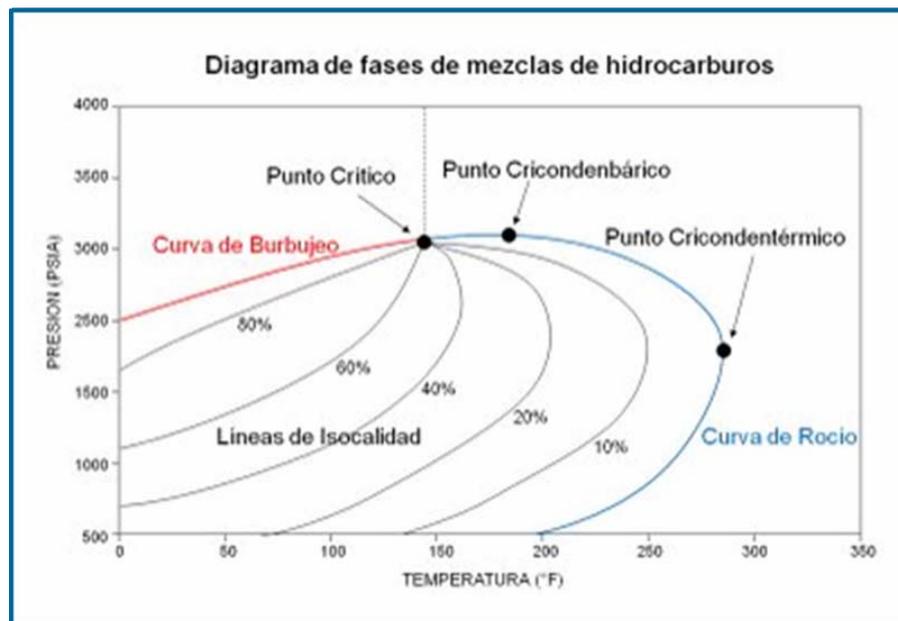


Figura 2.8 Diagrama de fases general (P vs. T), para sistemas multicomponentes (mezclas)

### 2.11.1 Diagrama de fases para el propano refrigerado

El propano, es un componente del gas natural el cual es almacenado en la industria bien sea a bajas presiones y a baja temperatura, o a altas presiones a temperatura ambiente, para lo cual se requieren grandes inversiones en procesos de manejo y control, todo esto apoyado en herramientas fundamentales del negocio del gas natural como lo son los diagramas de fases. La Figura 2.9, muestra el diagrama de fases del propano refrigerado, en el cual se puede observar que a dichas condiciones de presión y temperatura, el propano permanece en estado líquido, muy cercano a la línea de punto de burbujeo. La temperatura de operación está ligeramente por debajo de la temperatura de ebullición del propano; estas condiciones de presión y temperatura se mantienen mediante un sistema de refrigeración mecánica, mientras no exista un incremento de temperatura o disminución de presión, se podrá mantener estable el sistema de almacenaje refrigerado de propano.

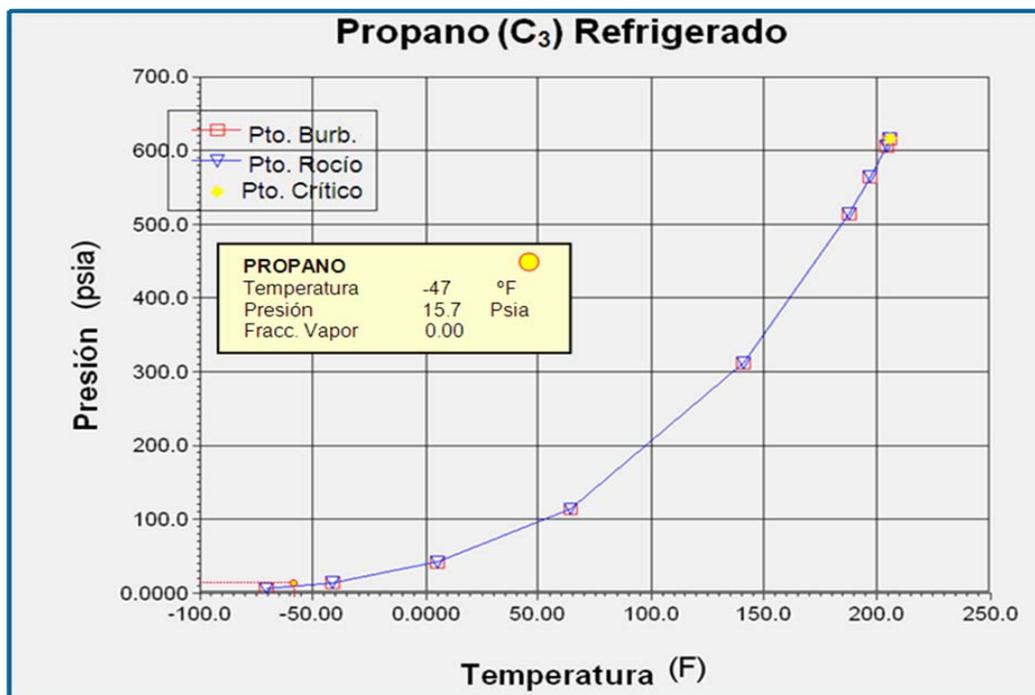


Figura 2.9 Diagrama de fases (P vs. T), para propano refrigerado

Se pudiese pensar y realizar la incógnita de por qué se almacena este producto a la temperatura de ebullición, la respuesta se justifica al revisar la inversión y los procesos que se requieren para llevarlo a estas condiciones, el hecho de almacenarlos a temperaturas inferiores se traduce en una mayor inversión que mermaría la rentabilidad económica del producto.

## **CAPITULO III**

### **MARCO METODOLOGICO**

#### **3.1 Metodología utilizada**

Para desarrollar cada uno de los objetivos propuestos en este trabajo se desarrolló una metodología basada principalmente en una investigación documental y descriptiva. La metodología descrita en cada una de las siguientes etapas, podrá ser utilizada y/o aplicada a otros estudios similares sobre el comportamiento de la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs en un sistema de almacenaje refrigerado. El primer paso para desarrollar el trabajo, consistió en una revisión de los conceptos y fundamentos teóricos que principalmente abarca la investigación, por otro realizar la revisión y familiarización con el simulador de procesos AspenTech HYSYS 3.2, el cual fue utilizado como instrumento para sustentar la investigación, y dar a aval a los resultados obtenidos, al sensibilizar variaciones de presión y temperatura, así como de tasa de alimentación y tasa de desalajo.

##### **3.1.1 Revisión bibliográfica**

La revisión bibliográfica consistió en la recopilación de material e información, procedente de textos, tesis, monografías, información recopilada a través de internet; lo que permitió definir los aspectos teóricos que tomaron lugar en la investigación y que adicionalmente parte de ellos constituyen objetivos de la misma. Esta etapa permitió enunciar los fundamentos teóricos de la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs, por otro lado se lograron describir los procesos inherentes a un sistema de almacenaje refrigerado, enumerar

sus ventajas y desventajas, así como emitir las recomendaciones de las mejores prácticas al operar tanques refrigerados.

### **3.1.2 Entrevista personal no estructurada**

Mediante esta técnica se obtuvo información en cuanto al manejo operacional y procedimientos correspondientes a sistema de tanques refrigerados del Complejo Criogénico de Jose utilizado para almacenar propano, esto, a través de consultas al personal que labora en el lugar: Supervisores, ingenieros de procesos, personal de gestión y otros. Por otro lado esta técnica se utilizó para abordar a docentes del área de estudio, a fin de recabar información y reforzar las bases teóricas para el mejor entendimiento de las mismas.

### **3.1.3 Investigación Descriptiva**

Esta etapa es de gran importancia, ya que se analizó toda la bibliografía y material recolectado, así como la data y las gráficas obtenidas a través del proceso de simulación realizado con AspenTech HYSYS 3.2, las cuales fueron utilizadas para determinar los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs al efectuar cambios sobre la presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalojo en un sistema de almacenaje refrigerado, lo que también contribuyó para realizar recomendaciones sobre las mejores prácticas de prevención al operar tanques refrigerados.

## **3.2 Descripción del simulador de procesos AspenTech HYSYS 3.2**

AspenTech HYSYS 3.2, es una herramienta de procesos líder en el mercado del modelaje, simulación y diseño conceptual, aplicado en la optimización, planificación empresarial, gestión de activos y la supervisión del rendimiento en la producción de

petróleo y gas, procesamiento de gas, refinación de petróleo, y procesos de separación de gas.



**Figura 3.1 Presentación del simulador AspenTech HYSYS 3.2**

Entre sus principales características, resalta la facilidad de ser usado y de ser adiestrado para ello. Aspen HYSYS 3.2, se ha establecido como un simulador de procesos muy intuitivo y fácil de usar en la industria del petróleo y del gas. Los usuarios con poco conocimiento previo de Aspen HYSYS 3.2, pueden en poco tiempo familiarizarse y entrenarse para el provecho de sus capacidades de simulación. Algunas de las ventajas que ofrece, es que incluye un diagrama de flujo de procesos altamente interactivo para la construcción y la navegación a través de simulaciones de gran tamaño. Además, su naturaleza interactiva, permite a los usuarios crear y utilizar sus modelos de manera rápida y eficaz.

En resumen Aspen HYSYS 3.2, es un potente y amigable simulador de procesos muy útil en la tarea de simular y diseñar nuevos procesos así como procesos ya existentes. En este simulador podremos encontrar intercambiadores de calor, bombas, absorsores, columnas de destilación, separadores flash, tuberías, reactores, tanques y otros.

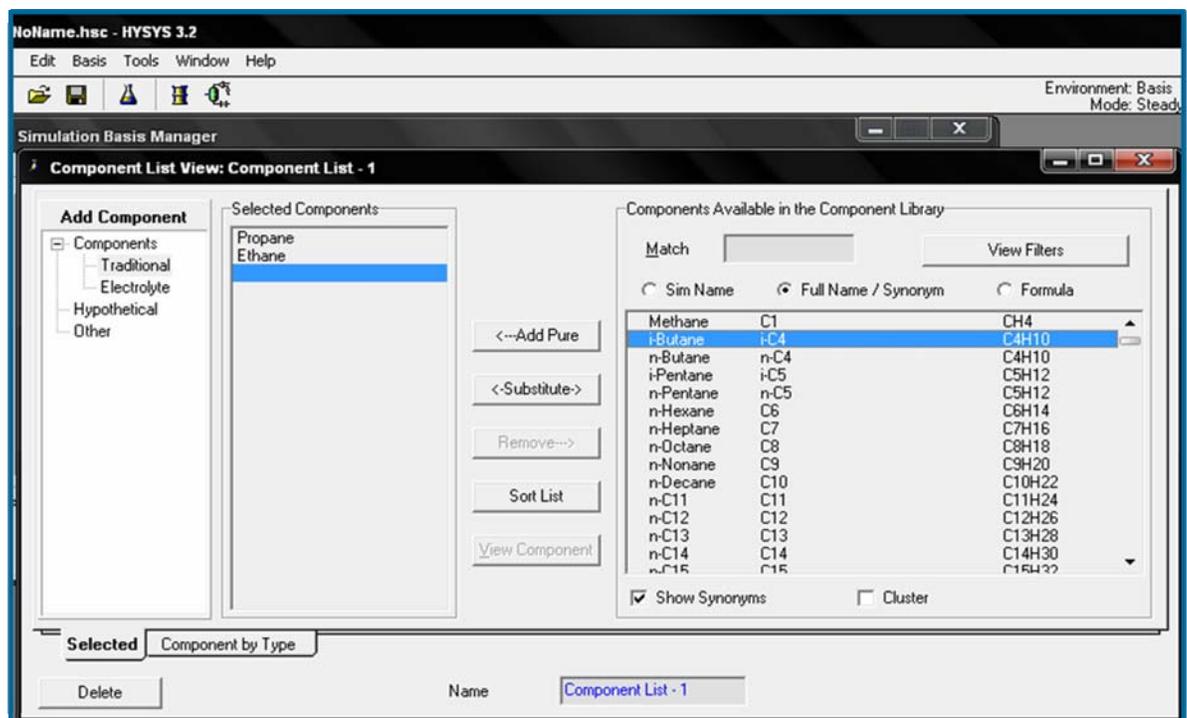
La gama de paquetes termodinámicos y ecuaciones de estado integradas al simulador, permiten evaluar las propiedades termodinámicas de los procesos, haciendo del AspenTech HYSYS 3.2, una versátil herramienta para el modelaje y simulación de procesos químicos y físicos, con el fin de evaluar las operaciones y establecer directrices de funcionamiento en los procesos, al analizar las posibles fallas, condiciones críticas de operación y determinación de estándares óptimos de los procesos.

### **3.3 Describir los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, fugacidad y energía libre de Gibbs, generados por cambios sobre la presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalajo en un sistema de almacenaje refrigerado**

Para llevar a cabo esta etapa, se implementó una simulación, en donde se desarrolló un sistema de almacenaje refrigerado de propano en el simulador de procesos HYSYS 3.2. Para efectos de la simulación se consideró una corriente de propano, con trazas de etano equivalentes a 1 % molar, como requisito del simulador el cual realiza iteraciones para sistemas binarios y/o multicomponentes, sin embargo, para efecto de los cálculos, se asumió la corriente de alimentación como propano puro. A dicho proceso se le realizaron sensibilizaciones en lo que respecta a la variación de los rangos de presión y temperatura, que representan hipotéticas fallas de operación que pudiesen generarse o bien por las condiciones en que se lleva a cabo la carga y descarga de este tipo de tanques en lo que respecta a la tasa de alimentación y de desalajo. Para desarrollar la simulación del caso en estudio se siguieron los siguientes pasos:

- ***Selección de los componentes presentes en el estudio:*** Una vez abierto el simulador, se seleccionó en la pestaña **File** (Archivo), **New case** (Nuevo caso), se

desplegó una ventana **Simulation Basis Manager**, donde ubicando la pestaña **Components** seleccionamos el botón **Add** donde apareció una ventana **Component List View** que muestra todos los componentes que contiene el simulador. Estos se pueden seleccionar por nombre o por fórmula. Para este estudio seleccionamos **Propane** (propano) luego el botón **Add Pure**, del mismo modo seleccionamos **Ethane** (etano). En la Figura 3.2 se observa la ventana donde se seleccionan los componentes.



**Figura N° 3.2 Selección de los componentes presentes en la corriente de Alimentación**

- **Escogencia del Paquete Termodinámico:** Luego de haber seleccionado los componentes, se escogió el paquete termodinámico que mejor se ajustaba a las condiciones de trabajo que presenta el sistema y sus requerimientos. Al cerrar la ventana **Component List View**, se ubicó en el simulador la pestaña **Fluid**

**Package**, donde apareció una ventana como se observa en la Figura 3.3, donde se muestran los diferentes paquetes termodinámicos con que trabaja este simulador. Se seleccionó **Peng-Robinson**, y se dejaron el resto de los parámetros predeterminados.

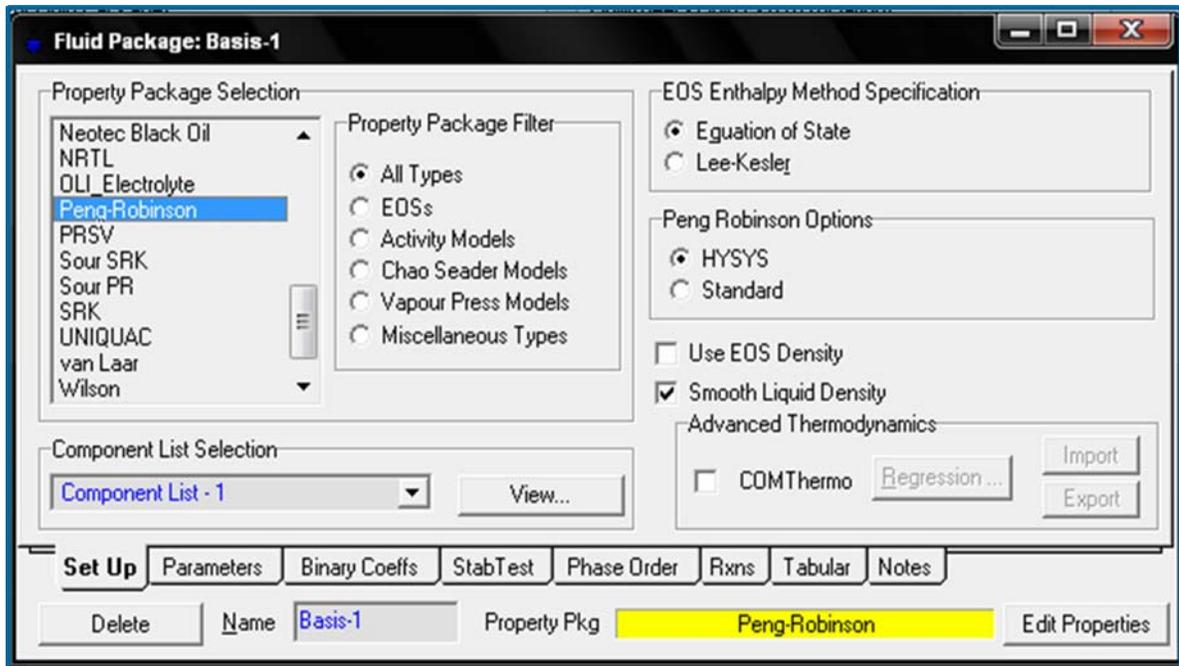


Figura 3.3 Selección del paquete termodinámico

- **Modelaje de la simulación:** Una vez seleccionado el paquete termodinámico se cerró la ventana **Fluid Package**, y se ubicó el botón **Enter Simulation Environment** (Entrar al entorno de simulación). Una vez ubicados en el entorno de la simulación se seleccionó: la paleta de objetos (a); de la paleta se escogieron 3 corrientes que conforman el esquema como son la corriente de alimentación, de descarga y de salida a la unidad de recuperación de vapor (b); se escogió el tipo de tanque (c). En la Figura 3.4 se observa el esquema de simulación y la paleta de objetos identificando las selecciones.

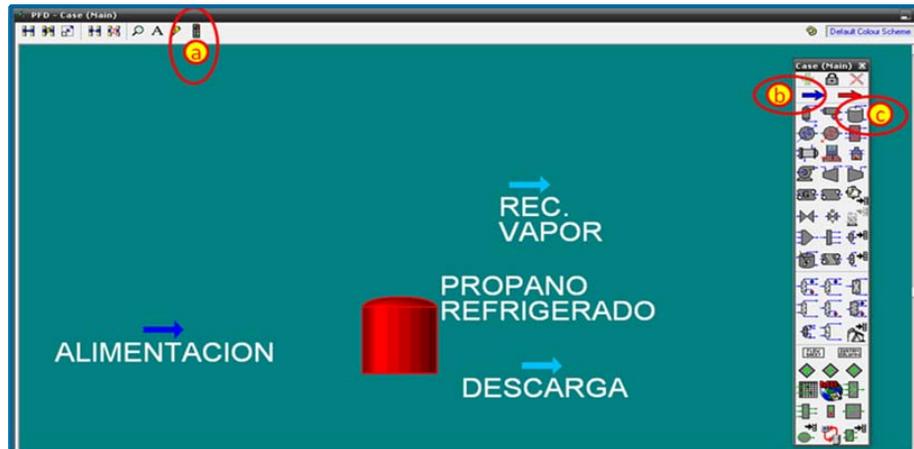


Figura 3.4 Modelaje de la simulación

- Carga de propiedades de la corriente de alimentación:** Una vez identificadas las corrientes se procedió a ingresar las condiciones de la corriente de alimentación quedando: presión fijada en 15,7 psia (a), la temperatura se fijó en  $-47\text{ }^{\circ}\text{F}$  (b), el flujo se estableció en 45 MMPCD (c), y la composición se estableció en 99% Propano y 1% Etano (d). En la Figura 3.5 se muestra la ventana de propiedades de la corriente de alimentación y en la Figura 3.6 se muestra la selección de la composición.

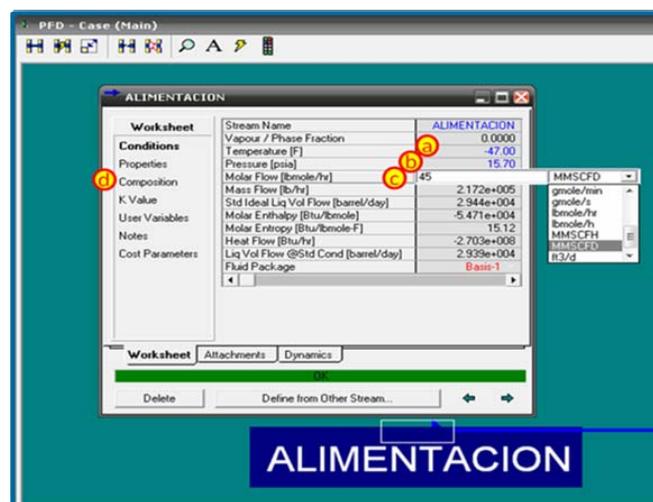


Figura 3.5 Ingreso de las propiedades de la corriente de alimentación

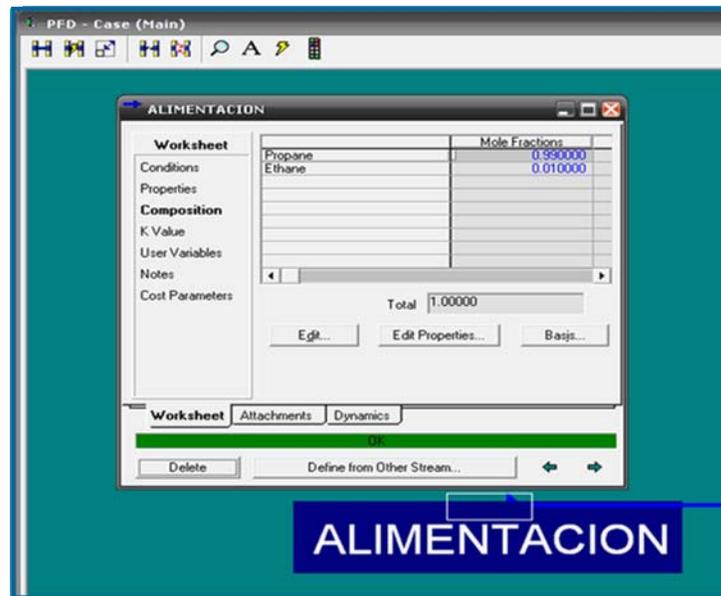


Figura 3.6 Ingreso de la composición de la corriente de alimentación

- *Ajustes en el diseño del tanque:* En esta sección se procedió a ubicar la disposición de las corrientes en el tanque y ajustar las propiedades del recipiente. Para ello se asignó la corriente de ALIMENTACION (a); se asignó la corriente de DESCARGA (b); se asignó la corriente de la unidad de recuperación de vapor (c). En la Figura 3.7 se observa el esquema de asignación de las corrientes.

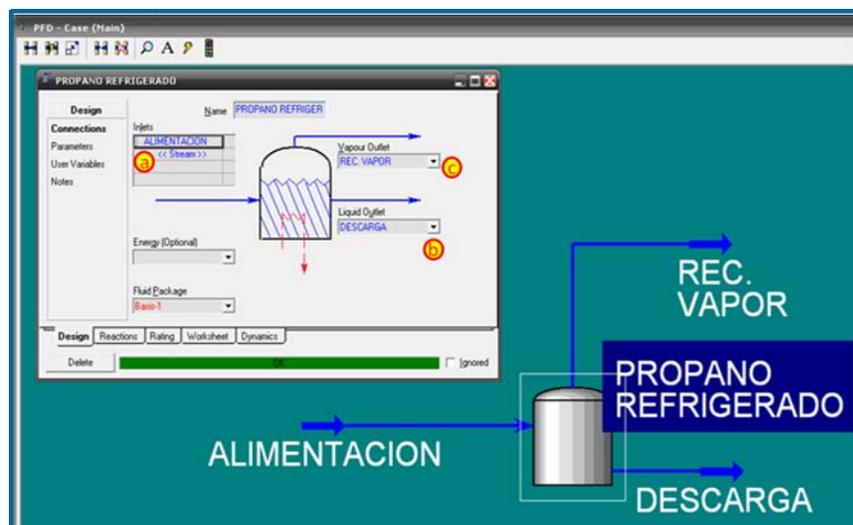


Figura 3.7 Ajustes en el diseño del tanque

Una vez terminado el modelaje de la simulación, se procedió a efectuar las operaciones para evaluar las propiedades del caso en estudio. En primer término, se evaluó el comportamiento de la constante de equilibrio termodinámico, de la energía libre de Gibbs y de la fugacidad, al realizar variaciones de temperatura a presión constante. Así mismo, se evaluó el comportamiento de estos parámetros, al realizar variaciones de presión a temperatura constante. Para ello, del simulador se obtuvo la data de las fracciones de vapor generadas en el tanque, a los diferentes niveles de temperatura y presión a los cuales se llevó a cabo la sensibilización, lo que constituyó el punto de partida para el cálculo de los valores de la constante de equilibrio termodinámico, así como del cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs y de los índices de fugacidad correspondientes a cada nivel de presión y temperatura.

Para obtener las fracciones de vapor a través de la simulación se llevaron a cabo las siguientes pautas:

- **Selección de la herramienta de cálculo:** Se seleccionó la pestaña **Tool** (a), luego del menú se seleccionó **utilities** (b), de la ventana que se despliega se seleccionó **Property Table** (c), en la siguiente ventana, se seleccionó el botón **Select stream** (d) y en la ventana que se desplegó se escogió la corriente de ALIMENTACION (e). Ver Figuras 3.8 y 3.9.

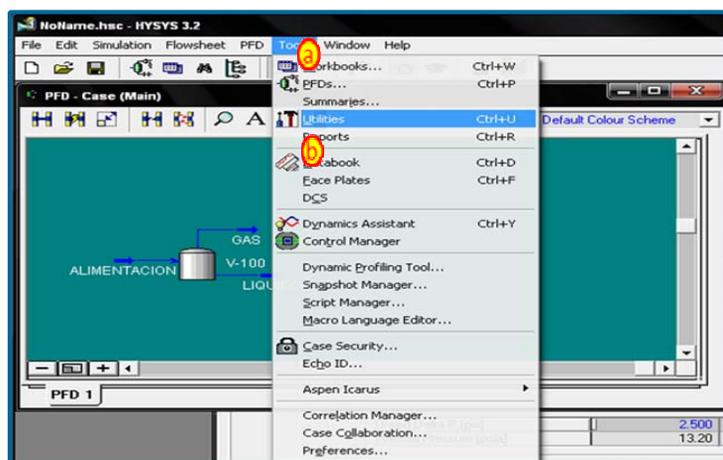


Figura 3.8 Selección de la herramienta de cálculo

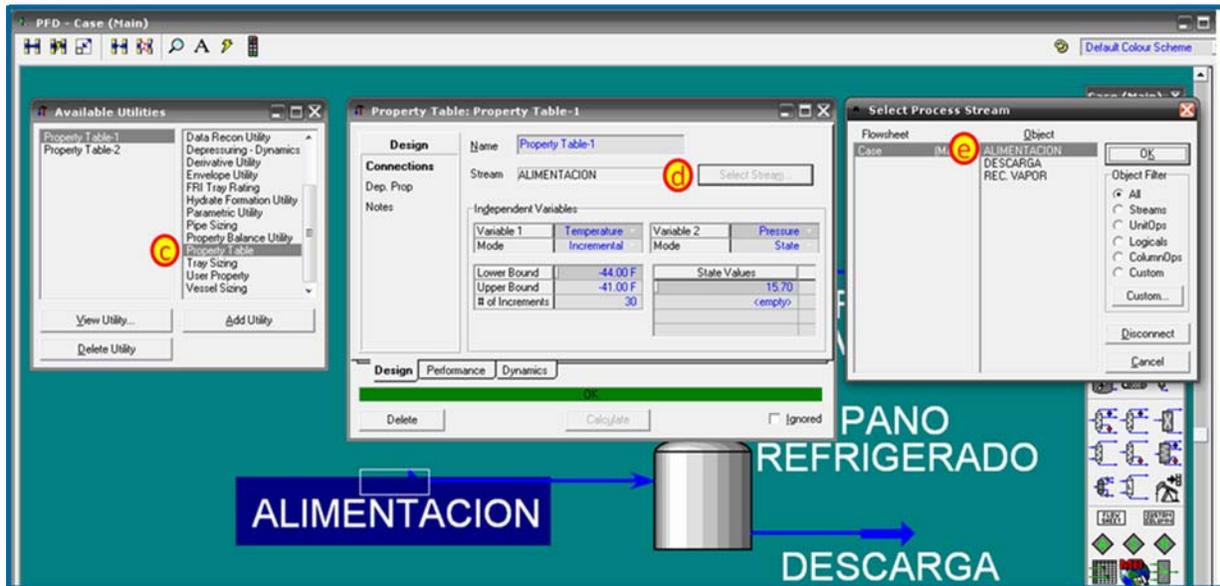


Figura 3.9 Selección de la tabla de propiedades

- **Selección de la variable a calcular:** Se seleccionó la pestaña **Dep. Prop** (a), luego del menú de la ventana **Variable Navigator** que se desplegó se seleccionó **Vapour Fraction** (b). Ver Figura 3.10.

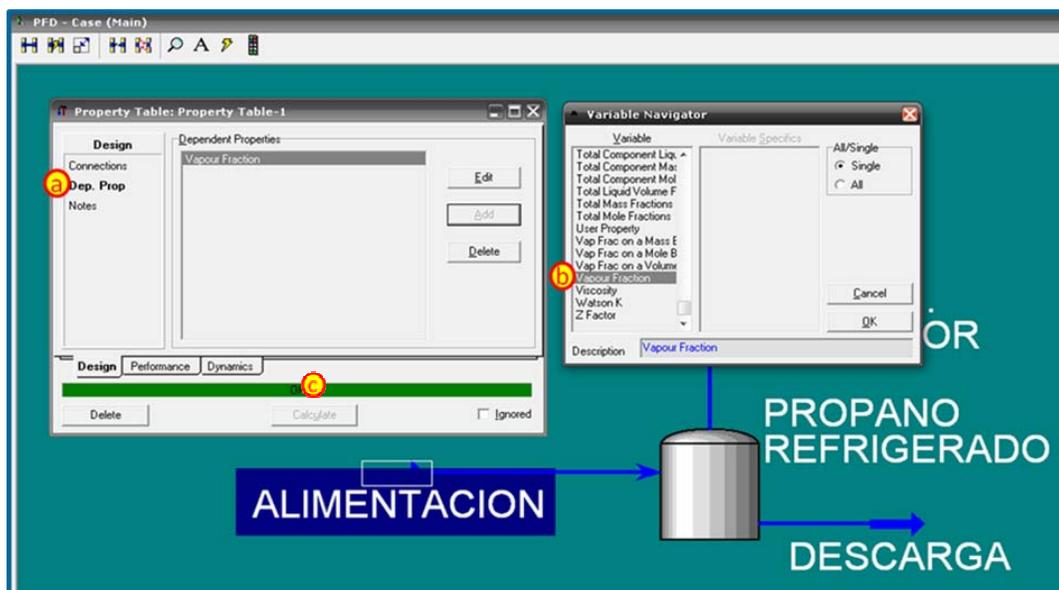
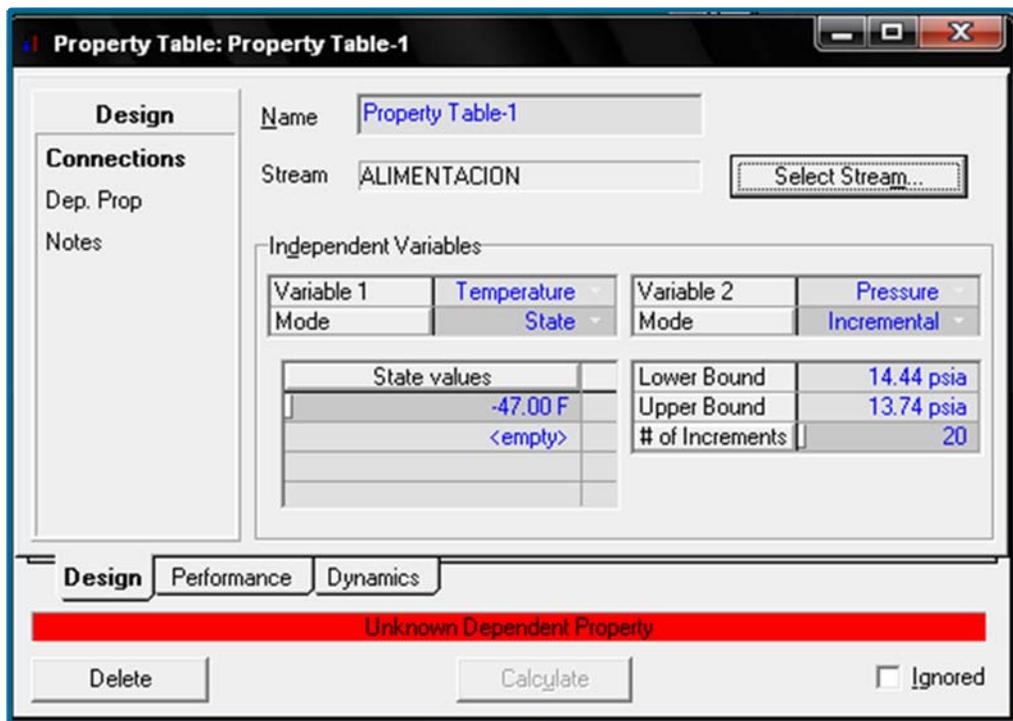


Figura 3.10 Selección de la variable a calcular

En esta misma sección después de seleccionar la variable a calcular, se seleccionan las variables independientes, como la variable 1 se seleccionó la temperatura y en como variable 2 la presión. También se fijaron los rangos de los cálculos ubicando la presión en 15,7 psia en la sección **State Values**, y se estableció el rango de la temperatura entre -44 y -41 °F y se preciona el botón **Calculate** (c) esto para el caso de la sensibilización con temperatura como mostró en la Figura 3.9. Para la sensibilización con presión se hizo el mismo procedimiento, fijándose la temperatura en -47 °F en la sección **State Values**, y el rango de presión después de tantear se ubicó entre 14.44 y 13.74 como se muestra en la Figura 3.11.



**Figura 3.11 Selección del rango de la variable a calcular**

Del simulador se obtuvieron las siguientes tablas de datos que se muestran en las Figuras 3.12 y 3.13 las cuales fueron usadas para realizar los cálculos de la constante de equilibrio termodinámico, en las cuales se muestran las fracciones de

vapor y líquido al sensibilizar tanto con presión como con temperatura respectivamente.

Temperature [F]	Pressure [psia]	Phases	Liquid Fraction	Vapour Fraction
-47.00	14.44	L	1.00000	0.00000
-47.00	14.40	LV	0.992707	7.29317e-003
-47.00	14.37	LV	0.983490	1.65101e-002
-47.00	14.34	LV	0.973407	2.65927e-002
-47.00	14.30	LV	0.962323	3.76773e-002
-47.00	14.26	LV	0.950070	4.99303e-002
-47.00	14.23	LV	0.936443	6.35575e-002
-47.00	14.20	LV	0.921185	7.88154e-002
-47.00	14.16	LV	0.903971	9.60290e-002
-47.00	14.13	LV	0.884384	0.115616
-47.00	14.09	LV	0.861879	0.138121
-47.00	14.06	LV	0.835730	0.164270
-47.00	14.02	LV	0.804948	0.195052
-47.00	13.98	LV	0.768151	0.231849
-47.00	13.95	LV	0.723348	0.276652
-47.00	13.92	LV	0.667559	0.332441
-47.00	13.88	LV	0.596116	0.403684
-47.00	13.85	LV	0.501270	0.498730
-47.00	13.81	LV	0.369147	0.630853
-47.00	13.78	LV	0.172206	0.827794
-47.00	13.74	V	0.000000	1.00000

Figura 3.12 Fracciones de vapor y líquido obtenidos al variar la presión manteniendo la temperatura constante

Temperature [F]	Pressure [psia]	Phases	Liquid Fraction	Vapour Fraction
-43.70	15.70	L	1.00000	0.000000
-43.60	15.70	L	1.00000	0.000000
-43.51	15.70	LV	0.999836	1.63697e-004
-43.41	15.70	LV	0.991303	8.69737e-003
-43.32	15.70	LV	0.982029	1.79713e-002
-43.22	15.70	LV	0.971909	2.80911e-002
-43.13	15.70	LV	0.960816	3.91836e-002
-43.03	15.70	LV	0.948598	5.14023e-002
-42.93	15.70	LV	0.935066	6.49343e-002
-42.84	15.70	LV	0.919989	8.00113e-002
-42.74	15.70	LV	0.903078	9.69222e-002
-42.65	15.70	LV	0.883967	0.116033
-42.55	15.70	LV	0.862186	0.137814
-42.45	15.70	LV	0.837121	0.162879
-42.36	15.70	LV	0.807954	0.192046
-42.26	15.70	LV	0.773569	0.226431
-42.17	15.70	LV	0.732408	0.267532
-42.07	15.70	LV	0.682223	0.317777
-41.97	15.70	LV	0.619648	0.380352
-41.88	15.70	LV	0.539406	0.460594
-41.78	15.70	LV	0.432726	0.567274
-41.69	15.70	LV	0.283885	0.716115
-41.59	15.70	LV	6.16025e-002	0.938397
-41.50	15.70	V	0.000000	1.00000
-41.40	15.70	V	0.000000	1.00000

Figura 3.13 Fracciones de vapor y líquido obtenidos al variar la presión manteniendo la presión constante

Una vez obtenidos los valores de la constante de equilibrio termodinámico y de fugacidad, se procedió a graficar utilizando Microsoft Office Excel 2007, los valores de la constante de equilibrio con respecto a la presión y luego con respecto a la temperatura, del mismo modo con la data de fugacidad se elaboraron las gráficas. Esta data de valores de la constante de equilibrio termodinámico fue utilizada para el cálculo de la energía libre de Gibbs a los diferentes niveles de presión y temperatura, para lo cual se generaron también en Excel sus respectivas gráficas.

Para finalizar, partiendo de los análisis realizados para cada caso, se procedió a analizar los efectos que puedan surtir sobre los parámetros en estudio, al operar este tipo de recipientes de almacenamiento refrigerado, a altas tasas de alimentación y a altas tasas de descarga (desalojo).

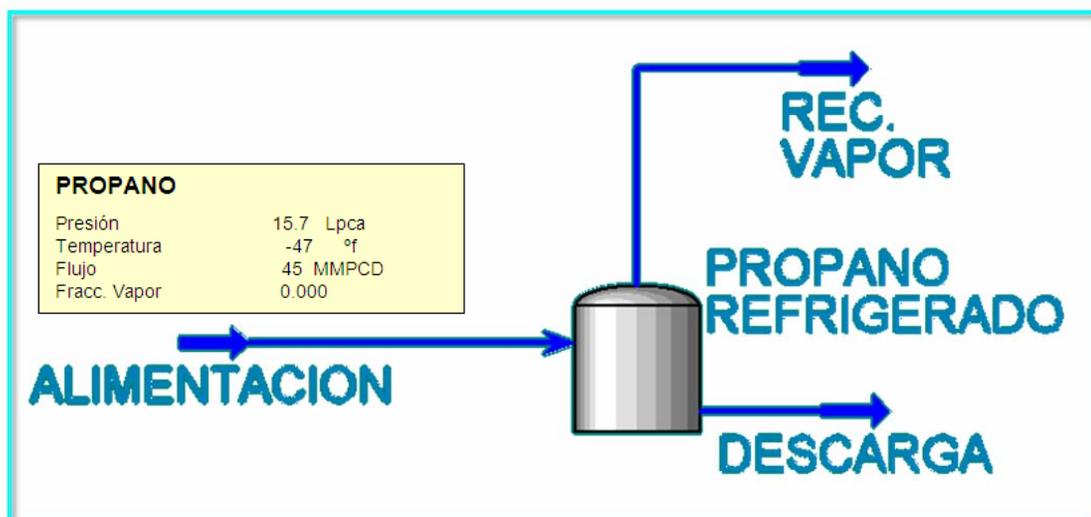
## CAPITULO IV

### DESARROLLO DE LA MONOGRAFIA

#### 4.1 Discusión y análisis de resultados

**4.1.1 Descripción de los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, sobre la energía libre de Gibbs y de la fugacidad, generados por cambios sobre la presión, temperatura, tasa de alimentación y tasa de desalojo en un sistema de almacenaje refrigerado.**

El diagrama de simulación utilizado para desarrollar esta etapa que se observa en la Figura 4.1, corresponde a un sistema refrigerado de propano, en el cual se puede observar la corriente de alimentación, cuyas condiciones de entrada se muestran en la Tabla 4.1, así como el tanque de propano refrigerado, el cual está provisto de una salida de tope que representa el sistema de recuperación de vapores y una salida de descarga.



**Figura 4.1 Diagrama de la simulación modelada en HYSYS 3.2**

**Tabla 4.1. Composición y condiciones de la corriente de alimentación utilizada en la simulación**

Corriente de Alimentación	Porcentaje Molar (%)	TEMPERATURA (°F)	PRESIÓN (lpca)
PROPANO (C <sub>3</sub> )	99	-47	15.7
ETANO (C <sub>2</sub> )	1		

#### 4.1.1.1 Efectos de la sensibilización de presión a temperatura constante sobre la constante de equilibrio termodinámico ( $K_{eq}$ )

Se efectuaron variaciones de presión a través del simulador, disminuyendo ésta desde 15,7 lpca como presión inicial hasta observar la vaporización total del contenido del tanque al conservar constante la temperatura en -47 °F. Del simulador HYSYS 3.2, se obtuvo la fracción de vapor ( $Y_i$ ) correspondiente a cada intervalo de presión. Con esta data se procedió al cálculo de la fracción de líquido ( $X_i$ ) por diferencia como muestra la ecuación 27. Una vez obtenidas las fracciones tanto de vapor como de líquido se procedió a calcular los valores de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) para cada condición de temperatura como muestra la ecuación 28.

$$X_i = 1 - Y_i \quad (\text{ecuación 27})$$

Aplicando la ecuación anterior, para una Presión de 14,41 lpca, Temperatura de -47 °F y Fracción de vapor  $Y_i = 0,007$ , se tiene:

$$X_i = 1 - 0,007 \rightarrow X_i = 0,993$$

La muestra de cálculo anterior nos indica, que para ese intervalo de presión el contenido del tanque a dichas condiciones de presión y temperatura, comienza a vaporizarse. Conocidos los valores de  $X_i$  y  $Y_i$  se procede al cálculo de los valores de la constante de equilibrio termodinámico a través de la ecuación 28:

$$K_{eq} = \frac{Y_i}{X_i} \quad (\text{ecuación 28})$$

$$K_{eq} = \frac{0,007}{0,993} \rightarrow K_{eq} = 0,007$$

Para el resto de los intervalos se aplicó el mismo procedimiento tanto para el cálculo de la fracción de líquido, como para el cálculo de los valores de la constante de equilibrio termodinámico, aplicando las ecuaciones 27 y 28.

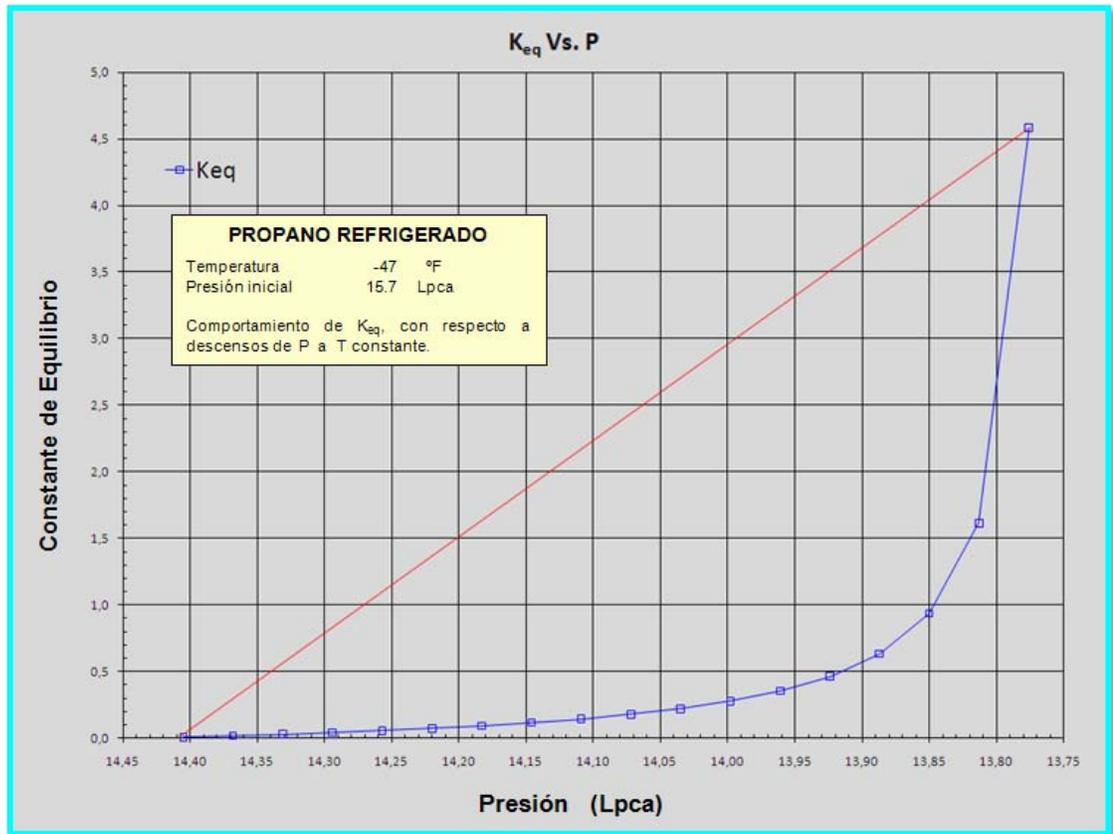
En la Tabla 4.2, se observan los diferentes niveles de presión, las fracciones de vapor y líquido, así como los valores de la constante de equilibrio termodinámico correspondientes a cada condición de presión.

Para efectuar el análisis se generó la gráfica de  $K_{eq}$  en función de la presión, como se muestra en la Figura 4.2. Para elaborar esta gráfica se tomó en cuenta la presión a partir de la cual se empezó a generar vaporización en el recipiente modelado. Los sistemas de almacenaje refrigerado son utilizados para almacenar productos sumamente volátiles, manteniéndolos en estado líquido a bajas temperaturas y bajas presiones cercanas a la presión atmosférica. Al disminuir la presión a partir de los 15,7 lpca, se pudo observar que al descender la presión por debajo de 14,44 lpca la fracción de vapor se incrementa paulatinamente al continuar reduciendo la presión, por ende también aumentan los valores de  $K_{eq}$ , que alcanzan su máximo al ocurrir el cambio de fase líquido a gas de la totalidad del contenido en el

tanque, todo esto manteniendo la temperatura constante en  $-47\text{ }^{\circ}\text{F}$ . Es de resaltar que a dicho rango de presión la presión dentro del recipiente es inferior a la presión atmosférica.

**Tabla 4.2 Valores de la constante de equilibrio termodinámico a diferentes condiciones de presión**

P (Lpca)	$Y_i$	$X_i$	$K_{eq}$
14,44	0,000	1,000	0,000
14,41	0,007	0,993	0,007
14,37	0,017	0,983	0,017
14,33	0,028	0,972	0,029
14,29	0,040	0,960	0,041
14,26	0,053	0,947	0,056
14,22	0,068	0,932	0,073
14,18	0,084	0,916	0,092
14,15	0,104	0,896	0,116
14,11	0,126	0,874	0,144
14,07	0,151	0,849	0,178
14,04	0,181	0,819	0,221
14,00	0,217	0,783	0,278
13,96	0,262	0,738	0,354
13,92	0,317	0,683	0,464
13,89	0,388	0,612	0,634
13,85	0,483	0,517	0,935
13,81	0,618	0,382	1,615
13,78	0,821	0,179	4,581



**Figura 4.2 Gráfica del comportamiento de la constante de equilibrio termodinámico con respecto a la presión**

A partir de la gráfica anterior se puede apreciar la forma en que la variación de los niveles de presión, afectan el comportamiento de la constante de equilibrio. Para este estudio la sensibilización de la presión como variable manipulada, consistió en efectuar una reducción gradual de la misma, conociendo que el propano como componente de estudio, almacenado en un tanque refrigerado al descender la presión tenderá a vaporizarse en el recipiente, lo cual se corrobora al observar como los valores la fracción de vapor se incrementan a partir de una presión de 14,44 lpca, presión a partir de la cual se inicia la vaporización en el recipiente.

El propano, es posible almacenarlo en estado líquido al mantenerlo a baja temperatura, para lo cual no se requiere someterlo a gran presión para preservar el

equilibrio, como en esta etapa del estudio se mantuvo constante la temperatura, el propano será susceptible a una reducción repentina de presión, ya que entrará en una región de dos fases lo cual genera condiciones inestables en este tipo de sistema de almacenaje, en lo que respecta al volumen almacenado, y en las operaciones de descarga del contenido, requiriendo el uso forzoso del sistema de recuperación de vapores y/o válvulas de seguridad. Una eventual caída de presión sistemática de este tipo, puede ser producto de una falla en alguna válvula de seguridad que haya quedado abierta o un daño físico en la estructura del tanque, en donde la presión del interior intentara equipararse con la presión atmosférica, cuando los niveles de presión descienden por debajo de la presión atmosférica se le atribuye a un vacío generado en el interior del recipiente, lo que podría finalmente generar presurización en el recipiente producto de la restricción de volumen que impone el recipiente al contenido que se está vaporizando.

#### **4.1.1.2 Efectos de la sensibilización de presión a temperatura constante sobre la Energía Libre de Gibbs**

Para observar los efectos de la presión sobre la energía libre de Gibbs en este estudio, se procedió a realizar el cálculo de los valores de energía utilizando los valores de la constante de equilibrio obtenidos en la etapa anterior, con el fin de elaborar un gráfico de energía libre de Gibbs en función de la presión. Para el cálculo de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) se utilizó la ecuación 29:

$$\Delta G = -\ln(K_{eq}) * R * T \quad (\text{ecuación 29})$$

Aplicando la ecuación anterior, donde  $\Delta G$  representa la Energía Libre de Gibbs expresada en J/mol,  $K_{eq}$  la constante de equilibrio termodinámico,  $R$  la constante de

los gases ideales ( $8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{°K}$ ), para una Temperatura constante de  $-47 \text{ °F}$  ( $229,11 \text{ °K}$ ) y Presión de  $14,41 \text{ lpca}$ , se tiene:

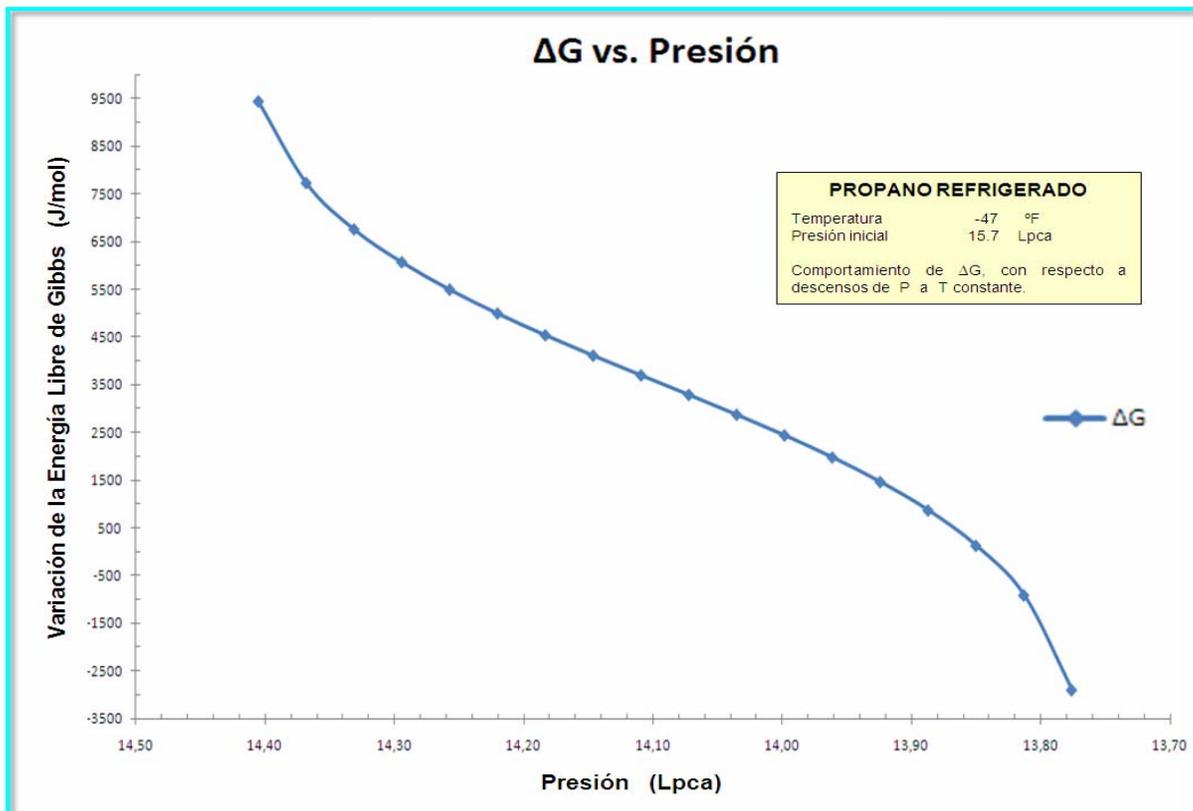
$$\Delta G = -\ln(0,007) * 8.314 * 229,11 \rightarrow \Delta G = 9438,09 \text{ J/mol}$$

Para el resto de los intervalos de temperatura se efectuó el mismo cálculo para determinar la energía libre de Gibbs utilizando la ecuación 3, cuyos resultados se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3 Valores de la Energía Libre de Gibbs a diferentes condiciones de presión**

P (Lpca)	$K_{eq}$	$\ln(K_{eq})$	$\Delta G(\text{J/mol})$
14,44	0,000	0,000	0,00
14,41	0,007	-4,955	9438,09
14,37	0,017	-4,057	7728,65
14,33	0,029	-3,547	6756,72
14,29	0,041	-3,186	6069,10
14,26	0,056	-2,885	5494,84
14,22	0,073	-2,622	4994,41
14,18	0,092	-2,383	4539,21
14,15	0,116	-2,158	4111,33
14,11	0,144	-1,941	3697,88
14,07	0,178	-1,726	3288,35
14,04	0,221	-1,508	2872,74
14,00	0,278	-1,281	2440,20
13,96	0,354	-1,038	1977,04
13,92	0,464	-0,768	1463,66
13,89	0,634	-0,456	867,82
13,85	0,935	-0,067	127,15
13,81	1,615	0,479	-912,51
13,78	4,581	1,522	-2899,16

Una vez obtenidos todos los valores se procedió a realizar la gráfica de energía libre de Gibbs en función de la presión del sistema, como se observa en la Figura 4.3, gráfica a partir de la cual se pudieron analizar los efectos que se generan sobre el comportamiento de la Energía libre de Gibbs, al efectuar cambios en los niveles de presión.



**Figura 4.3 Gráfica del comportamiento de la energía libre de Gibbs con respecto a la presión**

La energía libre de Gibbs es útil para estudiar las condiciones de equilibrio que se encuentran en reacciones químicas y cambios de fases. Se aplica a sistemas cerrados a T y P constantes, en esta etapa del estudio se experimentó como se ve afectada la energía libre al realizar cambios de presión, por lo que a partir de la grafica que ilustra la Figura 4.3, se pudo observar que el sistema sufre una reacción espontánea representada por la disminución de los valores de energía a medida que

desciende la presión. A este tipo de procesos o reacciones también se les conoce como exergónicos, en donde el sistema libera energía mientras ocurre el cambio de fase de líquido a gas del contenido en el tanque, en este caso del propano refrigerado.

Para un sistema cerrado donde no se toma en cuenta el entorno, la entropía no proporciona un criterio de equilibrio, por lo que la energía libre de Gibbs es una función de estado que permite establecer en que sentido se desplaza un determinado proceso. En este caso a medida de que la presión disminuye, la entropía interna del sistema aumenta lo que se traduce en una liberación de energía como describe la gráfica de la Figura 4.3.

#### **4.1.1.3 Efectos de la sensibilización de presión a temperatura constante sobre los índices de fugacidad**

Se efectuaron variaciones de presión en el simulador, disminuyendo ésta desde 15,7 lpca hasta observar la vaporización total del contenido del tanque al conservar constante la temperatura en -47 °F. Utilizando la data de valores de la energía libre de Gibbs para cada nivel presión, obtenida en el procedimiento anterior, se procedió al cálculo del coeficiente de fugacidad ( $\phi_i$ ) correspondiente a cada intervalo utilizando la ecuación 30.

$$\ln\phi_i = \frac{\Delta G}{R \cdot T} \rightarrow \phi_i = \exp\left(\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (\text{ecuación 30})$$

Aplicando la ecuación anterior, donde  $\Delta G$  representa la Energía Libre de Gibbs expresada en J/mol,  $R$  la constante de los gases ideales (8,314 J/mol·°K), para una Temperatura de -47 °F (229,11 °K) y Presión de 14,41 lpca, se tiene:

$$\phi_i = \exp\left(\frac{9428,09}{8,314 \cdot 279,11}\right) \rightarrow \phi_i = 141,86$$

Una vez obtenidos los coeficientes de fugacidad se procedió a calcular los valores de los índices de fugacidad ( $f$ ) para cada condición de presión como muestra la ecuación 31, a partir del producto de la fracción de vapor, el coeficiente de fugacidad y la presión del sistema.

$$f_i = Y_i \cdot \phi_i \cdot P \quad (\text{ecuación 31})$$

$$f_i = 0,007 \cdot 141,86 \cdot 14,44 \rightarrow f_i = 14,30$$

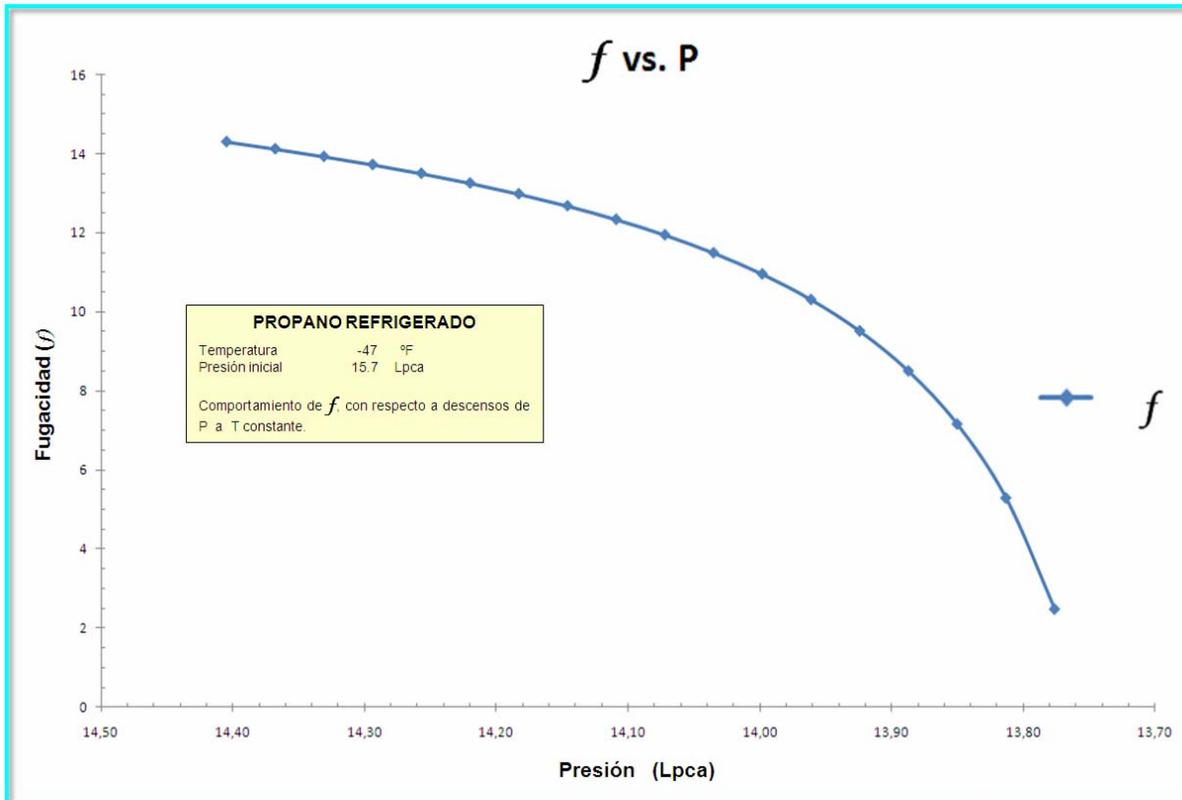
Partiendo de estas muestras de cálculo, se efectuaron los mismos cálculos para el resto de los niveles de presión, aplicándose el mismo procedimiento tanto para el cálculo del coeficiente de fugacidad, como para el cálculo de los índices de fugacidad, utilizando las ecuaciones 30 y 31 respectivamente.

En la Tabla 4.4, se observan los diferentes niveles de presión, con sus respectivos coeficientes de fugacidad, así como los índices de la fugacidad correspondientes a cada condición de presión.

Con el fin de realizar el análisis de los efectos sobre la fugacidad al sensibilizar las condiciones de presión en el sistema de almacenaje refrigerado, se generó la gráfica de fugacidad en función de la presión la cual se muestra en la Figura 4.4. Para ello, se tomaron los mismos rangos de presión utilizados para graficar el comportamiento de la constante de equilibrio termodinámico y de la energía libre de Gibbs, y también se mantuvo constante la temperatura en  $-47$  °F.

**Tabla 4.4 Valores de los índices de fugacidad a diferentes condiciones de presión.**

P (Lpca)	$\gamma_i$	$\phi_i$	$f$
14,44	0,000	1,00	0,00
14,41	0,007	141,86	14,30
14,37	0,017	57,82	14,12
14,33	0,028	34,71	13,93
14,29	0,040	24,20	13,73
14,26	0,053	17,90	13,50
14,22	0,068	13,76	13,26
14,18	0,084	10,84	12,98
14,15	0,104	8,66	12,68
14,11	0,126	6,97	12,34
14,07	0,151	5,62	11,95
14,04	0,181	4,52	11,49
14,00	0,217	3,60	10,96
13,96	0,262	2,82	10,31
13,92	0,317	2,16	9,51
13,89	0,388	1,58	8,50
13,85	0,483	1,07	7,16
13,81	0,618	0,62	5,28
13,78	0,821	0,22	2,47



**Figura 4.4 Gráfica del comportamiento de la fugacidad con respecto a la presión**

Se pudo observar que el gráfico refleja una disminución sostenida de los índices de fugacidad al ir descendiendo la presión, es decir, que a medida que la presión disminuye los índices de fugacidad también disminuyen, a medida que se acerca a la nueva condición de equilibrio en la fase gaseosa al vaporizarse la totalidad del contenido del tanque, lo que indica que ocurre el cambio de fase, ya que la tendencia al cambio de fase gaseosa a fase líquida se ve anulada gradualmente por las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentra el sistema.

En los sistemas de almacenaje refrigerado es importante mantener la presión controlada, a fin de mantener en estado líquido el contenido del recipiente. Las caídas o descensos en los niveles de presión en un tanque pueden estar asociados a vacío

generado durante la descarga de los mismos, por fallas estructurales en los tanques que generen fugas y/o por fallas en válvulas que pudiesen estar abiertas.

#### **4.1.1.4 Efectos de la sensibilización de temperatura a presión constante sobre la constante de equilibrio termodinámico ( $K_{eq}$ )**

Se efectuaron variaciones de temperatura utilizando el simulador HYSYS 3.2, incrementando ésta desde -47 °F hasta observar la vaporización total del contenido del tanque al conservar constante la presión en 15,7 lpca. Del simulador, se obtuvo la fracción de vapor ( $Y_i$ ) correspondiente a cada intervalo de temperatura. Con esta data se procedió al cálculo de la fracción de líquido ( $X_i$ ) por diferencia utilizando la ecuación 1. Una vez obtenidas las fracciones tanto de vapor como de líquido se procedió a calcular los valores de la constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) para cada condición de temperatura utilizando la ecuación 2.

Para el resto de los intervalos se aplicó el mismo procedimiento tanto para el cálculo de la fracción de líquido, como para el cálculo de los valores de la constante de equilibrio termodinámico, aplicando las ecuaciones 27 y 28.

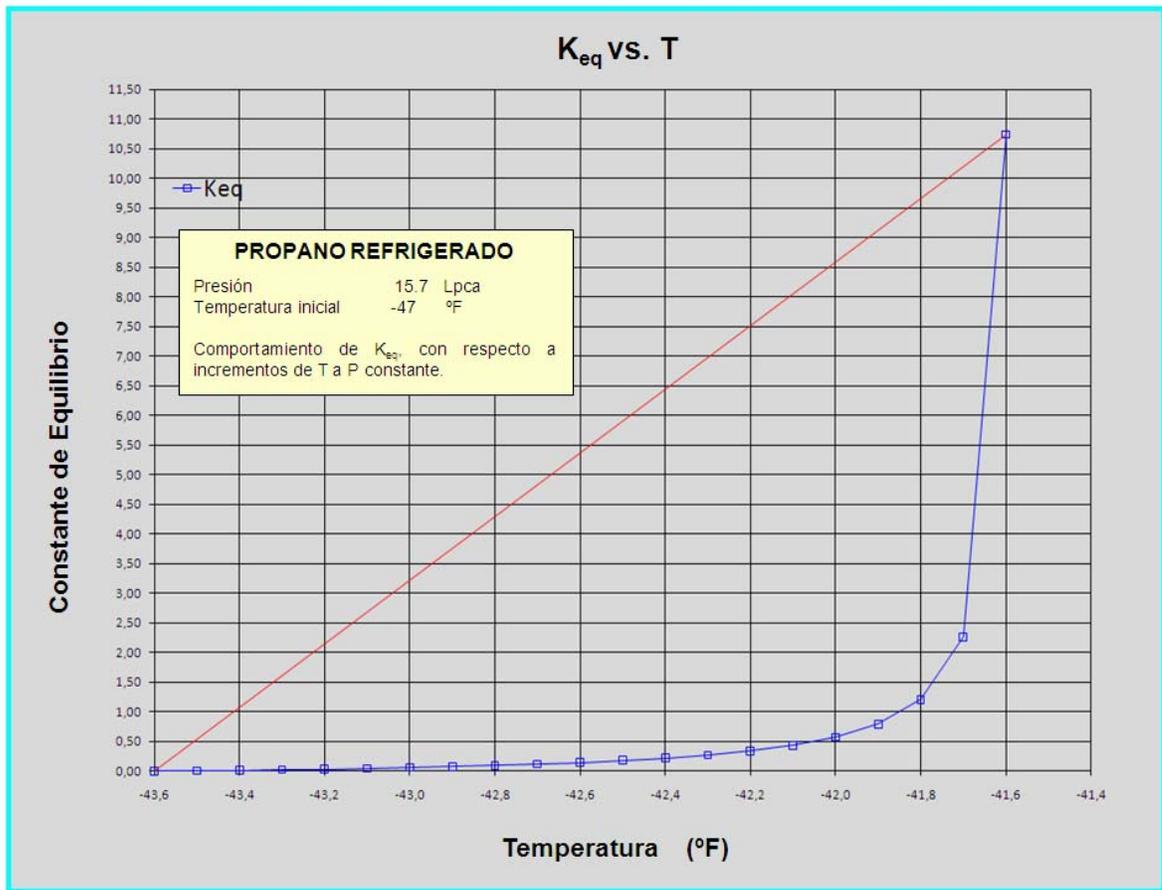
En la Tabla 4.5, se observan los diferentes niveles de temperatura, las fracciones de vapor y líquido, así como los valores de la constante de equilibrio termodinámico correspondientes a cada condición de temperatura.

**Tabla 4.5 Valores de la constante de equilibrio termodinámico a diferentes condiciones de temperatura**

T (°F)	Y <sub>i</sub>	X <sub>i</sub>	K <sub>eq</sub>
-43,6	0,000	1,000	0,000
-43,5	0,001	0,999	0,001
-43,4	0,010	0,990	0,010
-43,3	0,020	0,980	0,020
-43,2	0,030	0,970	0,031
-43,1	0,042	0,958	0,044
-43,0	0,055	0,945	0,059
-42,9	0,070	0,930	0,075
-42,8	0,086	0,914	0,095
-42,7	0,105	0,895	0,117
-42,6	0,126	0,874	0,144
-42,5	0,150	0,850	0,177
-42,4	0,179	0,821	0,218
-42,3	0,212	0,788	0,269
-42,2	0,252	0,748	0,338
-42,1	0,301	0,699	0,431
-42,0	0,363	0,637	0,569
-41,9	0,441	0,559	0,790
-41,8	0,546	0,454	1,204
-41,7	0,693	0,307	2,262
-41,6	0,915	0,085	10,738

Para efectuar el análisis se generó la gráfica de  $K_{eq}$  en función de la temperatura, como se muestra en la Figura 4.5. Para elaborar esta gráfica se tomó en cuenta la temperatura a partir de la cual se empezó a generar vaporización en el recipiente modelado. Al incrementar la temperatura a partir de los -47 °F, se pudo observar que al superar los -43,6 °F la fracción de vapor se incrementa

paulatinamente al continuar incrementando la temperatura, todo esto manteniendo la presión constante en 15,7 lpca (1 lpc).



**Figura 4.5 Gráfica del comportamiento de la constante de equilibrio termodinámico con respecto a la temperatura**

La constante de equilibrio termodinámico es función de la temperatura absoluta del sistema; en la Figura 4.5 se puede observar como el equilibrio es perturbado por el incremento de temperatura, donde simultáneamente ocurre un aumento de la entalpía al absorber calor y de la entropía del sistema que representa la magnitud del desorden molecular del sistema y cuan alejado del equilibrio térmico se ubica y cuyo efecto alcanza su máximo valor sobre la constante de equilibrio termodinámico al superar los  $-41,6$  °F, lo que indica que a temperaturas superiores ocurriría el cambio

de fase total de líquido a gas del contenido del recipiente. Si un sistema, inicialmente en equilibrio, se perturba al modificar alguna condición experimental, se observa en él una evolución que le lleva de nuevo al equilibrio. El principio de Le Chatelier permite predecir el sentido de dicha evolución, el cual reza: “Un sistema en equilibrio, sometido a una perturbación externa, reacciona en el sentido necesario para que la causa perturbadora quede, en lo posible, contrarrestada”

El comportamiento observado en los últimos dos niveles de temperatura, nos indica que un sistema que se encuentra en equilibrio y es perturbado aumentando la temperatura, actúa en el sentido de que el equilibrio se opone a dicho aumento, desplazándose en el sentido en el que la reacción absorbe calor, es decir, que el proceso sea endotérmico, y el propano intentará regresar a su estado natural de equilibrio en fase gaseosa.

Esta evolución, permite advertir los riesgos potenciales que representa el descontrol en los niveles de temperatura al operar tanques refrigerados, ya que el producto almacenado se encuentra obligado a permanecer en equilibrio en estado líquido al mantenerlo a baja presión y a baja temperatura, un incremento desproporcionado en la temperatura generaría la volatilización parcial o total del contenido en el recipiente, lo que traería como consecuencia la presurización del mismo y un ambiente peligroso que podría desencadenar en accidentes por colapso de la estructura del tanque, esto debido a que el sistema de recuperación y/o válvulas de seguridad no estarían en la capacidad de manejar tales cantidades de vapor. De allí la importancia de mantener monitoreada y controlada la temperatura y en consecuencia realizar la verificación de los sistemas de control y seguridad para su óptimo funcionamiento.

#### **4.1.1.5 Efectos de la sensibilización de temperatura a presión constante sobre la Energía Libre de Gibbs**

La Energía libre de Gibbs es utilizada para determinar la espontaneidad de una reacción de una manera más directa. Un punto importante que hay que resaltar es que el negocio del gas natural no intervienen las reacciones químicas, por lo cual, se enfoca su aplicación en el negocio relacionándola con el orden molecular o desorden (entropía), en este caso en los recipientes de almacenaje. En los cambios de estado posibles en el proceso. En general evaluar si los parámetros teóricos favorecen o no en el proceso.

Para observar los efectos de la temperatura sobre la energía libre de Gibbs en este estudio, se procedió a realizar el cálculo de los valores de energía utilizando los valores de la constante de equilibrio obtenidas en la etapa anterior, con el fin de elaborar un gráfico de energía libre de Gibbs en función de la temperatura. Para el cálculo de la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) se utilizó la ecuación 29.

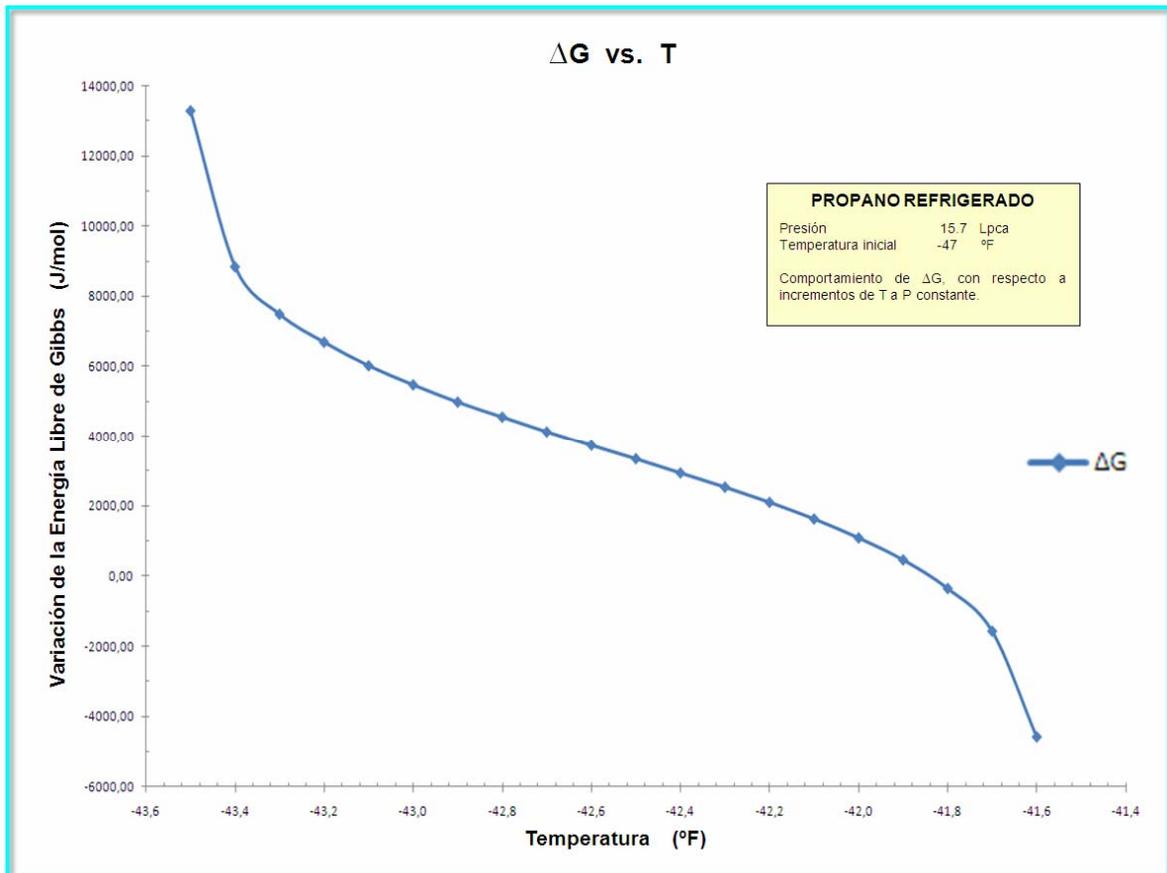
En la Tabla 4.6 se muestran los valores de energía libre de Gibbs correspondientes a las diferentes condiciones de temperatura.

**Tabla 4.6 Valores de la Energía Libre de Gibbs a diferentes condiciones de temperatura**

T (°F)	K <sub>eq</sub>	ln(K <sub>eq</sub> )	ΔG(J/mol)
-43,6	0,000	0,000	0,00
-43,5	0,001	-6,907	13267,85
-43,4	0,010	-4,595	8829,33
-43,3	0,020	-3,892	7479,77
-43,2	0,031	-3,476	6682,39
-43,1	0,044	-3,127	6013,07
-43,0	0,058	-2,844	5469,60
-42,9	0,075	-2,587	4976,19
-42,8	0,094	-2,363	4547,88
-42,7	0,117	-2,143	4124,35
-42,6	0,144	-1,937	3728,63
-42,5	0,176	-1,735	3340,17
-42,4	0,218	-1,523	2933,68
-42,3	0,269	-1,313	2529,38
-42,2	0,337	-1,088	2096,53
-42,1	0,431	-0,843	1623,97
-42,0	0,570	-0,562	1084,20
-41,9	0,789	-0,237	457,23
-41,8	1,203	0,185	-355,91
-41,7	2,257	0,814	-1570,81
-41,6	10,738	2,374	-4580,78

Una vez obtenidos todos los valores se procedió a realizar la gráfica de energía libre de Gibbs en función de la temperatura que se observa en la Figura 4.6. Al igual que en la sensibilización de los niveles de presión se tiene que la evolución del proceso o reacción es espontánea, observándose la disminución de la energía libre y ubicarse en valores negativos al final del cambio de fase, lo que demuestra que el proceso es exergónico, y que al aumentar la temperatura también se incrementa la

entropía del sistema al haber mayor actividad molecular y facilidad de movilidad de las partículas en la fase gaseosa.



**Figura 4.6 Gráfica del comportamiento de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura**

En este caso a medida de que la temperatura aumenta, la entropía interna del sistema aumenta lo que ocasiona una liberación de energía.

#### **4.1.1.6 Efectos de la sensibilización de temperatura a presión constante sobre los índices de fugacidad**

Se efectuaron variaciones de temperatura en el simulador, incrementando ésta desde  $-47\text{ }^{\circ}\text{F}$  hasta observar la vaporización total del contenido del tanque al conservar constante la presión en 15,7 lpca. Utilizando la data de valores de la energía libre de Gibbs para cada nivel temperatura, obtenida en el procedimiento anterior, se procedió al cálculo del coeficiente de fugacidad ( $\phi_i$ ) correspondiente a cada nivel de temperatura utilizando la ecuación 30.

Una vez obtenidos los coeficientes de fugacidad se procedió a calcular los valores de los índices de fugacidad ( $f$ ) para cada condición de temperatura utilizando la ecuación 31, a partir del producto de la fracción de vapor, el coeficiente de fugacidad y la presión del sistema, esta última que para este estudio permanece constante en 15,7 lpca. (Ver Tabla 4.7).

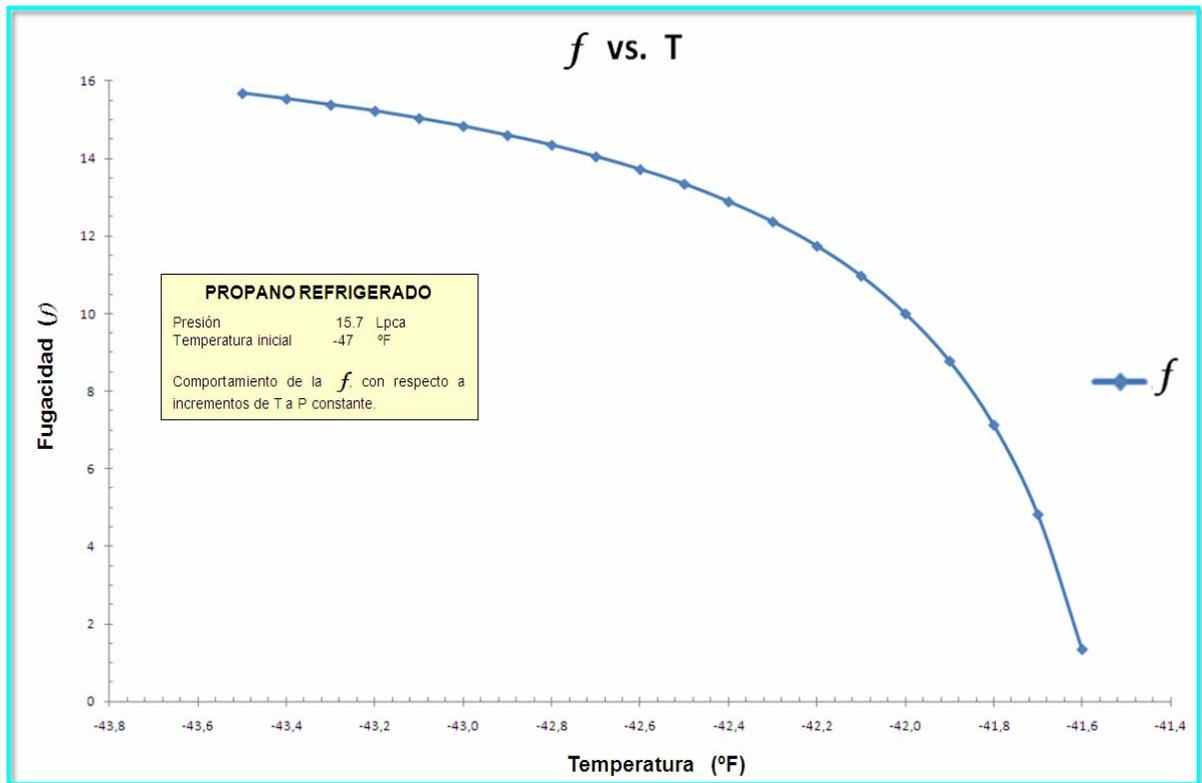
En la Tabla 4.7, se observan los diferentes niveles de temperatura, con sus respectivos coeficientes de fugacidad, así como los índices de la fugacidad correspondientes a cada condición de temperatura, obtenidos utilizando las ecuaciones 30 y 31 respectivamente.

Con el fin de realizar el análisis de los efectos sobre la fugacidad al sensibilizar la temperatura, se generó la gráfica de fugacidad en función de la temperatura la cual se muestra en la Figura 4.7. Para ello, se tomaron los mismos rangos de temperatura utilizados para graficar el comportamiento de la constante de equilibrio termodinámico, y se mantuvo constante la presión en 15,7 lpca. Se pudo observar que el gráfico refleja un descenso sostenido al aumento de temperatura, es decir, que a medida que la temperatura aumenta los índices de fugacidad disminuyen, a medida que se acerca a la nueva condición de equilibrio en fase gaseosa, ya que la

tendencia al cambio de fase gaseosa a fase líquida se ve anulada gradualmente por las condiciones de presión y temperatura en las que se encuentra el sistema.

**Tabla 4.7. Valores de los índices de fugacidad a diferentes condiciones de temperatura**

T (°F)	$\gamma_i$	$\phi_i$	$f$
-43,6	0,000	1,00	0,00
-43,5	0,001	999,00	15,68
-43,4	0,010	99,00	15,54
-43,3	0,020	49,00	15,39
-43,2	0,030	32,33	15,23
-43,1	0,042	22,81	15,04
-43,0	0,055	17,18	14,84
-42,9	0,070	13,29	14,60
-42,8	0,086	10,63	14,35
-42,7	0,105	8,52	14,05
-42,6	0,126	6,94	13,72
-42,5	0,150	5,67	13,35
-42,4	0,179	4,59	12,89
-42,3	0,212	3,72	12,37
-42,2	0,252	2,97	11,74
-42,1	0,301	2,32	10,97
-42,0	0,363	1,75	10,00
-41,9	0,441	1,27	8,78
-41,8	0,546	0,83	7,13
-41,7	0,693	0,44	4,82
-41,6	0,915	0,09	1,34



**Figura 4.7 Gráfica del Comportamiento de la fugacidad con respecto a la temperatura**

La fugacidad representa la porción de sustancia que tiende a escapar de su estado cuando existe un equilibrio de fase. A partir de esto, se puede observar como al incrementarse la temperatura la tendencia a cambiar de fase o vaporizarse del producto contenido en el recipiente (propano), es elevada. Los factores que afectan la fugacidad son la temperatura, la presión y la concentración, para este caso en que se mantiene constante tanto la concentración como la presión se discrimina el efecto que genera la temperatura sobre el factor de fugacidad.

Cuando se almacena propano en estado líquido se hacen grandes inversiones en sistemas de control, ya que este es un gas por naturaleza y al mantenerlo almacenado en estado líquido a ciertas condiciones de presión y temperatura, siempre estará latente la tendencia a volver a su estado natural estable, es decir a la fase gaseosa.

Esta tendencia es lo que se conoce como fugacidad. La fugacidad también juega un papel fundamental en el diseño de tanques de almacenamiento para líquidos (especialmente volátiles), debido a que siempre se debe conocer los índices de fugacidad del producto que se desea almacenar para tomar en consideración el equivalente a la fase vapor de lo que se podría vaporizar en el recipiente al originarse cambios en sus condiciones óptimas de almacenaje. Si este efecto no se toma en consideración, existe el riesgo de que el producto que se volatilice genere sobrepresión en el tanque y un ambiente peligroso de no tomar las medidas preventivas.

#### **4.1.1.7 Efectos de la sensibilización de la tasa de alimentación y de descarga sobre la constante de equilibrio termodinámico, energía libre de Gibbs y sobre los índices de fugacidad**

Para desarrollar esta etapa, se intentó a través del simulador HYSYS 3.2, realizar variaciones en la tasa de alimentación y de descarga, a fin de observar las posibles variaciones de presión y/o temperatura que pudiesen ocurrir y de este modo analizar los efectos sobre estas propiedades. Al efectuar las sensibilizaciones en el modelo de simulación en estudio, detectamos que el simulador no permite evaluar las condiciones del tanque de forma estática, ya que sugiere que mientras se alimenta al recipiente simultáneamente esté descargando, condición esta que no ocurre en operaciones reales, donde al momento de efectuar la carga de un tanque, este debe estar cerrado para la descarga. La condición de modelo dinámico que ofrece el simulador, imposibilitó las pretensiones de evaluar el efecto de cargar a altas tasas de flujo un tanque de almacenamiento refrigerado y al mismo tiempo evaluar el efecto al descargar a altas tasas este tipo de tanques. Sin embargo, una vez conocidos los efectos que ocasionan las variaciones de presión y temperatura sobre la constante de equilibrio termodinámico, la energía libre de Gibbs y sobre los índices de fugacidad,

se puede analizar qué efectos causarían estas maniobras de carga y descarga de tanques de almacenamiento refrigerado altas tasas.

Cuando se alimenta o carga un tanque de almacenamiento refrigerado, la temperatura del contenido que ingresa al recipiente debe estar a igual temperatura a la que se encuentra el contenido en el tanque; de ser el caso que ingrese a una temperatura superior, esta diferencia de temperatura ocasionaría que se vaporice el contenido del recipiente el cual se encuentra en estado líquido cercano a su punto de ebullición, tampoco debe ingresar subenfriado ya que esto es causal de vacío. En este sentido, basamos este análisis de manera que la variable que pudiese verse afectada fuese la presión, asumiendo que la carga y la descarga se llevan a cabo en condiciones de temperatura óptimas.

Cuando se carga un tanque de almacenamiento refrigerado el fluido ingresa al tanque en forma líquida, si asumimos que se lleva a cabo la maniobra a tasas elevadas por encima de lo normal (dependerá del diámetro de la tubería y volumen del recipiente), se originaría turbulencia del contenido en el tanque, pudiendo generar la formación de espuma producto de la agitación. Esta formación de espuma permite que las moléculas se separen y ocurra vaporización con facilidad. Pudiesen relatarse diferentes escenarios, el más simple de ellos, es que si el nivel de líquido es bajo esta vaporización en primera instancia podría corregirse ajustando el caudal de alimentación y accionando el sistema de recuperación de vapores, para evitar un incremento de presión en el recipiente, en un escenario más complejo en que el nivel de líquido sea elevado y ocurra la formación de espuma, se estaría más propenso a que ocurra presurización del recipiente ya que el volumen que ocupará el fluido vaporizado podría no ser suficiente. Allí se ve resaltada la marcada tendencia al cambio de este tipo de compuestos que se almacenan de forma refrigerada, y denota la importancia de conocer los índices de fugacidad, y saber como se comporta la

constante de equilibrio en estos casos a fin de conocer como resolver un problema operacional y a la vez tener la capacidad de determinar la magnitud del mismo.

En el caso de la descarga de tanques de almacenaje refrigerados, se lleve a cabo a altas tasas, se puede generar vacío dentro del recipiente. Este vacío, se genera producto de la succión a través de la tubería. Este fenómeno mecánico, se explica al apreciar que el volumen que es desalojado deja tras él un vacío el cual es llenado por el peso atmosférico, generándose un diferencial de presión mecánica conocido como presión de vacío o succión. Si disminuye la presión, el fluido se desplazará hacia donde existan mayor número de moles gaseosas, para así ocupar rápidamente el volumen generado por el vacío, lo que se traduce en vaporización del contenido del tanque.

Como se explicó en las etapas anteriores, un descenso de presión en un recipiente de almacenaje refrigerado, generaría vaporización del contenido del tanque, un incremento paulatino tanto de los valores de la constante de equilibrio termodinámico al favorecer las condiciones para que ocurra el cambio de fases, por otro lado se aprecia también como el proceso es espontáneo al liberar energía del sistema.

#### **4.2 Recomendación de las mejores prácticas de prevención para la operación de tanques refrigerados.**

Una vez evaluados los efectos que se generan sobre las propiedades anteriores, producto de las variaciones de presión y temperatura, así como analizadas algunas situaciones al cargar y descargar los tanques refrigerados, es posible establecer algunas recomendaciones para evitar problemas operacionales al operar tanques refrigerados, a la vez basándonos en los mecanismos de control que requieren estas variables.

La mayoría de las recomendaciones para operar tanques refrigerados están orientadas a evitar problemas operaciones que generalmente son causados por sobrepresión en el recipiente, por vacío interno y/o por falla estructural de los tanques. Algunas de las recomendaciones más importantes son las siguientes:

Para prevenir sobrepresión en el tanque:

- ✓ Se debe evitar la contaminación de la corriente de alimentación del tanque refrigerado con un producto más liviano y/o volátil que el que se está almacenando.
- ✓ El producto que se está cargando en el tanque debe ingresar a las mismas condiciones de temperatura que el contenido interno.
- ✓ Se debe monitorear el óptimo funcionamiento del sistema de recuperación de vapores, a fin de que opere eficazmente a la hora de desalojar los gases vaporizados en recipiente.
- ✓ Se debe inspeccionar regularmente las válvulas de seguridad y/o sistema de venteo.
- ✓ Se debe realizar la carga de tanque a una tasa óptima que evite la agitación y formación de espuma en el recipiente.

Para prevenir vacío en el tanque:

- ✓ Se debe evitar el subenfriamiento del contenido del tanque, para lo cual se debe inspeccionar regularmente el sistema de calefacción de fondo del tanque.

- ✓ La descarga del tanque debe realizarse a una tasa moderada, que evite la generación de vacío en el recipiente producto de la succión.
- ✓ Se debe inspeccionar el óptimo funcionamiento de válvulas para evitar la admisión de aire.

Para prevenir fallas estructurales:

- ✓ Se debe evitar la sobrepresión del tanque así como la generación de vacío, para ello las recomendaciones anteriores.
- ✓ Se debe inspeccionar el asentamiento del terreno, para evaluar algún tipo de erosión, o deterioro.
- ✓ Inspeccionar la estructura del tanque, a fin de determinar la presencia de corrosión en la estructura del tanque y posibles puntos sensibles.
- ✓ Evitar congelamiento del fondo del tanque, para cual el sistema de serpentines o de calentamiento de fondo debe ser inspeccionado con regularidad.

### **4.3 Conclusiones**

1. La presión de operación en los tanques refrigerados, normalmente está muy cerca de la presión de diseño y de la presión atmosférica, por lo tanto las desviaciones de la presión dentro del tanque pueden ser críticas, lo que amerita un sistema de control riguroso.

2. El manejo y entendimiento de los índices de fugacidad son importantes para el ingeniero de procesos, porque a partir de ellos, siempre que se conozcan la composición, así como las condiciones de temperatura y presión del sistema con el que se esté trabajando, se puede predecir la ocurrencia de fallas.
3. En los sistemas de tanques refrigerados, se almacena a presión atmosférica y a la temperatura de ebullición de los productos correspondiente a esa presión, información que también nos la aportan los diagramas de fases y se aplica para mantener un compuesto en una fase fija según las necesidades que se tengan.
4. Las caídas de presión y los aumentos de temperatura en sistemas de almacenamiento refrigerado pueden ocasionar incrementos en los valores de la constante de equilibrio termodinámico, producto de la vaporización del contenido del recipiente.
5. Se determinó que al disminuir la presión y aumentar la temperatura en un sistema de almacenamiento refrigerado de propano, tanto la energía libre de Gibbs como la ecuación de estado, puede ser utilizada para visualizar la espontaneidad del proceso, así como apreciar el comportamiento de la entropía, la cual se incrementa producto de la liberación de energía que se genera por la vaporización del contenido del tanque.
6. Se demostró la aguda tendencia al cambio de fase del propano, al disminuir la presión y aumentar la temperatura del sistema de almacenaje refrigerado, la cual quedó marcada por los altos valores de coeficiente de fugacidad calculados para dichas condiciones, lo que permitió establecer cuan alejado de la idealidad y del equilibrio se ubica el sistema al sufrir variaciones de presión y temperatura.

7. Los problemas más comunes presentados en tanques refrigerados son causados por sobrepresión, vacío y fallas en la estructura.
8. En la operación de un tanque refrigerado es muy importante poner especial atención al control de presión dentro del recipiente y al de temperatura en el fondo para prevenir daños mayores en los equipos.
9. El sistema de recuperación de vapores reduce las emisiones a la atmósfera de los vapores y gases provenientes de los tanques de almacenamiento a fin de garantizar una operación óptima y segura.
10. La contaminación de un tanque refrigerado, con otro producto, puede generar situaciones operacionales peligrosas, por lo que los sistemas de control merecen especial atención a fin de evitar que esto suceda.

#### **4.4 Recomendaciones**

- ✓ Tomar en cuenta las medidas de seguridad al momento de manipular las variables de control, para regresar el proceso a sus límites de operación segura; a fin de evitar accidentes.
- ✓ Se deben manejar con precisión las tasas de alimentación y de descarga óptimas de los sistemas de almacenamiento, para evitar generar inestabilidad del sistema.
- ✓ Se debe realizar mantenimiento e inspección de los sistemas de control en tanques refrigerados, ya que por la importancia que estos representan, exigen un riguroso y eficiente monitoreo de los mismos para evitar problemas operacionales.
- ✓ No operar los tanques refrigerados fuera de las condiciones críticas.

- ✓ Simular los posibles casos hipotéticos de problemas operacionales, a fin de prevenirlos y predecir las fallas y/o daños que se puedan generar.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Barberii, E. **“El Pozo Ilustrado”**. Programa de Educación Petrolera, Editorial FONCIED, 1ª Edición, Caracas, 1998.
2. CORPOVEN, S.A. **“Mermas de Producción”**. Venezuela, 1995.
3. Rodriguez, P. “Evaluación de Mermas de Crudo y productos de rivados en tanques de almacenamiento”, PDVSA – CIED, Venezuela COPYRAIGHT, 2001.
4. API BOLETÍN 2517, **“Pérdidas por Evaporación en tanques de techo flotante internos”**. Capítulo 19, Sección II, Octubre 1991, Washington D.C.
5. Whuithier, P. **“El Petróleo, Refinación y Tratamiento Químico”**, Ediciones EPSA, S.A.; Tomo I, Madrid, 1971.
6. R. Perry, **“Manual del Ingeniero Químico”**, Sexta Edición. McGraw-Hill / Interamericana de México, S.A. México, 1992.
7. **“Enciclopedia de Tecnología Química Kirk - Othmer”**, Primera Edición, Editorial Limusa, S.A.; México, 1998.
8. C. Geankopolis. **“Procesos de Transporte y operaciones Unitarias”**, Tercera Edición. Compañía Editorial Continental, S.A. México, 1998.

9. C. Branan, **“Soluciones Prácticas para el Ingeniero Químico”**, Primera Edición en Español, Editorial McGraw-Hill, México, 2000.
  
10. M. Martínez, **“Ingeniería de Gas, Principios y aplicaciones. Endulzamiento del Gas Natural”**, Ingenieros Consultores, S.R.L., Maracaibo, 1995.

## METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

<b>TÍTULO</b>	ANÁLISIS DE LOS EFECTOS SOBRE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO TERMODINÁMICO, FUGACIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS, GENERADOS POR CAMBIOS DE PRESIÓN, TEMPERATURA, TASA DE ALIMENTACIÓN Y TASA DE DESALOJO EN UN SISTEMA DE ALMACENAMIENTO REFRIGERADO
<b>SUBTÍTULO</b>	

AUTOR (ES):

<b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>	<b>CÓDIGO CULAC / E MAIL</b>
Barrios Mejías, Roosmary Carolina	<b>CVLAC:</b> 15.051.650 <b>E MAIL:</b> Roosmarybarrios@hotmail.es
Cedeño Hernández, Mayerlin del V.	<b>CVLAC:</b> 14.064.052 <b>E MAIL:</b> Mairelyscede_o@hotmail.com

### **PALÁBRAS O FRASES CLAVES:**

**Constante de Equilibrio**

**Fugacidad**

**Energía Libre de Gibas**

**Almacenaje refrigerado**

**tanques de almacenamiento**

**propano refrigerado**

**HYSYS**

**gas natural.**

## METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:

ÁREA	SUB-ÁREA
ESCUELA DE INGENIERÍA	INGENIERÍA QUÍMICA

### RESUMEN (ABSTRACT):

La realización de esta investigación, apunta hacia la necesidad de conocer más a fondo el comportamiento de las propiedades y variables que toman lugar en los sistemas de almacenaje refrigerado, como parte fundamental en la estructura del negocio del gas natural, además de conocer los procesos inherentes a los sistemas de almacenaje refrigerado, así como las ventajas y desventajas de estos sistemas. Para llevar a cabo la investigación, la metodología tuvo diferentes enfoques, en lo que respecta al tipo de investigación y técnicas utilizadas, donde se utilizó tanto la investigación documental como descriptiva, apoyándose en el uso del simulador HYSYS 3.2, como herramienta fundamental para la consecución de los objetivos. La investigación permitió describir los efectos sobre la constante de equilibrio termodinámico, energía libre de Gibbs y fugacidad, al variar los rangos de presión y temperatura en un sistema de almacenamiento refrigerado. Por otro lado se analizaron las eventuales situaciones que podrían generarse al cargar y descargar este tipo de tanques en lo que respecta a la tasa de alimentación y desalojo. De los resultados obtenidos, se destaca la importancia que tiene el control de las variables de proceso, en este caso de la presión y la temperatura, ya que se pudo determinar que los valores de la constante de equilibrio termodinámico se ven afectados al incrementarse producto de las caídas de presión y por los aumentos de temperatura. La evaluación del comportamiento de la energía libre de Gibbs, permitió establecer el carácter espontáneo del proceso, donde se libera energía al disminuir la presión y aumentar la temperatura, indicando un incremento de la entropía. Por otro lado al analizar el comportamiento de los índices de fugacidad, se determinó la sensibilidad y la tendencia al cambio del propano como compuesto de estudio, al disminuir la presión y al aumentar la temperatura del sistema respectivamente.

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

CONTRIBUIDORES:

<b>APELLIDOS Y NOMBRES</b>	<b>ROL / CÓDIGO CVLAC / E_MAIL</b>				
Ing. Isvelia Coromoto Avendaño Parra	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input checked="" type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC:	8.024.255			
	E-MAIL	isveliaudo@gmail.com			
	E-MAIL				
Ing. Frank José Parra Guzmán	ROL	CA <input type="checkbox"/>	AS <input type="checkbox"/>	TU <input type="checkbox"/>	JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC:	8.265.531			
	E-MAIL	frankparra@gmail.com			
	E-MAIL				

FECHA DE DISCUSIÓN Y APROBACIÓN:

2011	10	07
AÑO	MES	DÍA

LENGUAJE. SPA

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

ARCHIVO (S):

NOMBRE DE ARCHIVO	TIPO MIME
TESIS <b>Análisis de tanques de almacenamiento refrigerado</b>	Aplication/msword

CARACTERES EN LOS NOMBRES DE LOS ARCHIVOS: A B C D E F G H I  
J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z. a b c d e f g h i j k l m n o p q r s t u v w x y z. 0  
1 2 3 4 5 6 7 8 9.

ALCANCE:

ESPACIAL: (OPCIONAL)

TEMPORAL: (OPCIONAL)

**TÍTULO O GRADO ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

**Ingeniero Químico**

**NIVEL ASOCIADO CON EL TRABAJO:**

**Pregrado**

**ÁREA DE ESTUDIO:**

**Escuela de Ingeniería Química**

**INSTITUCIÓN:**

**Universidad de Oriente, Núcleo de Anzoátegui.**

**METADATOS PARA TRABAJOS DE GRADO, TESIS Y ASCENSO:**

**DERECHOS:**

De acuerdo al artículo 41 del reglamento de trabajos de grado

“Los Trabajos de grado son exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente y solo podrán ser utilizadas a otros fines con el consentimiento del consejo de núcleo respectivo, quien lo participara al Consejo Universitario”

Barrios Mejías, Roosmary Carolina

**AUTOR**

Cedeño Hernández, Mayerlin del V.

**AUTOR**

ISVELIA AVENDAÑO

**ASESOR**

FRANK PARRA

**JURADO**

RAYDA PATIÑO

**POR LA COMISION DE TRABAJO DE GRADO**