



UNIVERSIDAD DE CIENFUEGOS "CARLOS RAFAEL RODRIGUEZ"

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TÍTULO:

Propuesta de mitigación por la presencia de cloruro de hidrógeno y sales amoniacaes en el proceso de Hidrotratamiento del Diesel.

Autor:

Amanda Roldán Rodríguez.

Tutores:

Ing. Nery Saavedra Pérez.

Ing. Reinier Valdes Ulloa.

Para que, si no para poner en paz, han de ser los adelantos de la ciencia.

Che.

La clave de vencer batallas no es conocer al adversario, sino conocerte a ti mismo.

David Vaquero.

El secreto de la sabiduría, el poder y el conocimiento, es la humanidad.

Ernest Hemingway.

Dedico este trabajo primeramente a Dios por haberme dado la oportunidad de nacer y tener una vida cómoda y feliz en compañía de las personas que amo.

A Santa Bárbara por darme sus bendiciones y estar siempre conmigo.

A mi abuela Leonila por ser mi guía, amiga, compañera y siempre guiarme por el buen camino, "gracias por estar siempre conmigo".

A mis padres Leonela y Manuel por educarme como alguien de bien.

A mi tío Tony, mis hermanos Elio y Anjin por brindarme siempre su apoyo.

Agradecimientos

Primeramente a DIOS, simplemente ya que sin Él no existiría nada en este mundo: Él es la fuerza motora para la existencia de la vida y por permitirme tener a mi lado a las personas que más amo en la vida.

Gracias mima por ser quien eres, he aprendido mucho de ti, eres la persona que más amo en el mundo.

Gracias mami, papi, Anjin, Yaima, tío, sin ustedes no sería nadie.

Agradezco a Jorge Luis Gutiérrez (el chino), que sin él no hubiese sido posible que realizara esta tesis además por ser un amigo incondicional, una de las mejores cosas que me pasó en la vida ha sido conocerlo, (gracias por todo el cariño que he recibido de ti).

A mi tutora Nery, gracias por dedicarme tu tiempo y transmitirme conocimientos, eres para mí un ejemplo de profesionalismo y ética.

A mis compañeros de aula en especial a Gretchen, Yudit, Zury, Adi, Dayana, Estela (amiguís), gracias por soportarme los cinco años de carrera, me gustó estudiar con ustedes, aprendí muchas cosas de cada uno, me alegra haberlos conocido.

“Lo maravilloso de realizar un proyecto mucho más que terminarlo, es tener la satisfacción, recuerdos, esfuerzos y las alegrías de lo que representó el camino para lograrlo”.

Todos formaron parte de ese camino y lo disfrute con ustedes.

Actualmente en la Refinería de Petróleo Camilo Cienfuegos se tienen dificultades en el proceso de Hidrofinación de Diesel debido a mecanismos de corrosión propios del proceso, provocando la deposición de sales en compresores y equipos de intercambio de calor. Esta situación aumenta el costo de producción y disminuye la fiabilidad de la planta al provocar reiteradas salidas de línea de la misma por taponamiento en equipos fundamentales. No se cuenta actualmente con un sistema que permita la obtención de agua con características y caudal necesario requerido para el lavado; por las características de la materia prima y del gas de reciclo se hace necesario un lavado permanente que permita arrastrar las sales presentes. Se propone un sistema que garantice de forma permanente la obtención de agua que cumpla con las características que se requieren para el proceso de lavado del Hidrofinador de Diesel. Esta propuesta permitió diseñar y proponer un esquema tecnológico de lavado que propicie una operación estable de los compresores y el proceso en general, la implementación de un programa para prevenir los efectos corrosivos lo que posibilita un incremento de la producción por la no salida de línea debido a las deposiciones de las sales que resulta en la disminución de los costos de mantenimiento y operación de la planta.

Currently there are difficulties in the process of Diesel Hidrofinación the Camilo Cienfuegos oil refinery corrosion mechanisms due to own the process, causing the deposition of salts in compressors and heat exchange equipment. This increases production costs and reduces the reliability of the plant by causing repeated line outputs for plugging into the same basic equipment. Not currently has a system that allows the collection of water features and necessary flow required for washing; by the characteristics of the feedstock and recycle gas wash permanent drag allowing the salts are necessary. System that guarantees permanently obtaining water that meets the characteristics required for the washing process is propone un Hidrofinador Diesel. This proposal allowed design and propose a technological laundering scheme conducive to stable operation of the compressors and the overall process, the implementation of a program to prevent the corrosive effects which allows an increase in the production line output not due the deposition of the salts resulting in the reduction of maintenance costs and plant operation.

Índice

Introducción.....	1
Problema científico	4
Hipótesis.....	4
Objetivos	4
Objetivo General	4
Objetivos Específicos.....	4
Capítulo I: Análisis Bibliográfico.....	5
1.1. Unidades típicas de Hidrotratamiento.....	5
1.1.1. Caracterización.....	5
1.1.2. Descripción del proceso.....	5
1.1.3. Historia del efluente del reactor.....	6
1.1.4. Selección de materiales y diseño de la instalación.....	7
1.2 Origen de las sales.....	7
1.2.1. Provenientes en el crudo.....	7
1.2.2. Provenientes en el gas de reciclo.....	8
1.3. Sales en la Unidad de Hidrotratamiento.....	9
1.3.1 Características.....	9
1.3.1.1 Bisulfuro de Amonio.....	10
1.3.1.2. Cloruro de Amonio.....	13
1.3.2. Lugares más propensos a formaciones.....	16
1.4. Efecto de las sales.....	17
1.4.1. Corrosión.....	17
1.4.1.1. Corrosión por cloruro de amonio y bisulfuro de amonio.....	19
1.5. Tratamiento para eliminar las sales.....	20
1.5.1. Inyectos de agua de lavado.....	20
1.5.2. Tecnología ACF (tecnología libre de cloruro de amonio).....	21
1.5.3. Inhibidores de la corrosión.....	23
1.5.4. Minimización de HCl en gas de reciclo.....	23
1.6. Características de las aguas.....	26
1.6.1. Calidad del Agua.....	26

1.6.1.1. Condensado.....	29
1.6.1.2. Agua Químicamente Tratada.	30
1.6.1.3. Aguas agrias.....	31
1.6.3. Cantidad de Agua.	31
1.7. Forma de inyector del Agua de lavado.	32
1.7.1. Inyección intermitente o continua del Agua de lavado. Monitoreo.....	32
1.7.2. Esquemas de lavado en procesos de refinación.	33
Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel.....	35
2.1. Refinería de petróleo Camilo Cienfuegos. Caracterización general.....	35
2.1.1. Reseña histórica.	35
2.1.2. Inicios y operación.....	35
2.1.3. Reactivación.	36
2.1.3. Instalaciones o plantas.	36
2.1.4. Objeto social, Misión y Visión.	37
2.2. Descripción del flujo tecnológico.	38
2.2.1. Situación de la planta por lazos.....	42
2.2.1.1. Lazo # 3.....	42
2.2.1.2. LAZO # 4.	45
2.2.1.3. LAZO # 5.	47
2.3. Proceso de cálculos y estimaciones.	49
2.3.1. Temperaturas de deposición de NH_4HS y NH_4Cl	49
2.3.2. Concentración de NH_4HS en el separador de agua.	50
2.4. Características del agua.....	51
2.4.1. Cantidad de agua.....	51
2.4.2. Agua químicamente tratada.	51
2.5. Parámetros de la bomba de inyector de agua.	52
Capítulo III: Análisis de los resultados.....	53
3.1. Análisis realizados en el laboratorio.	53
3.2. Selección de la bomba.....	53
3.3. Cálculos realizados.	54
3.3.1. Calculo de la temperatura de deposición de las sales de NH_4HS	55

3.3.2. Cálculo de la temperatura de deposición de las sales de NH_4Cl	56
3.3.3. Determinación de la concentración de NH_4Cl en el separador de agua B-301.....	57
3.3.4. Determinación de concentración de NH_4HS en el separador de agua B-301.	57
3.3.5. Cálculo de agua requerida para el lavado.	59
3.3.6. Cálculo de la velocidad del fluido.....	60
3.4. Evaluación económica de la aplicación de las posibles tecnologías a emplear para disminuir la deposición de sales.....	62
3.5. Análisis de resultados.....	63
3.6. Planes de mitigación y medidas de prevención.	67
3.6.1. LAZO # 3	67
3.6.2. LAZO # 4	69
3.6.3. LAZO # 5	69
3.7. Propuesta del sistema de lavado.	70
3.7.1. Filosofía de operaciones.....	70
3.7.2. Diagrama de flujo propuesto para el sistema de lavado.	72
Conclusiones.	73
Recomendaciones.	74
Bibliografía.	75
Anexos.	79

Introducción.

Con la introducción de los grupos electrógenos a nuestro país para satisfacer el incremento de la demanda de energía eléctrica en el sector residencial motivada por introducción de los equipos electrodomésticos además de garantizar la demanda de energía eléctrica en el sector industrial para su desarrollo; el incremento en el país del parque automotor en el sector de la construcción y el ferroviario, la remotorización de los equipos de transportes automotor en los cuales se sustituyeron los motores de gasolina por motores diesel. Todo esto conllevó a que se elevara la demanda de combustible diesel en el país lo que implica un incremento en la importación de este combustible.

Con la firma los Acuerdos en Abril del 2006 entre las Empresas PDV S.A. (Petróleos de Venezuela) y CUPET S.A. (Cuba Petróleo) queda constituida la Empresa Mixta PDV-CUPET S.A. la cual dio inicio al proceso de rehabilitación de la Refinería de Petróleo “Camilo Cienfuegos”. En aras de elevar la producción y calidad del diesel, se decide reactivar y poner en servicio la Sección 300-1 (Hidrofinación de Diesel), la cual está destinada a la hidrorefinación de combustible diesel con un rendimiento de materia prima al año (670 000 ton/año) y tiene como objetivo obtener un diesel con un contenido de azufre hasta 0.2 % en masa a partir de la fracción 180-350 °C obtenida de la mezcla de crudos Mesa-Merey.

El proceso clásico de Hidrotratamiento se basa en la eliminación de los compuestos de azufres más reactivos, conjuntamente oxígeno y nitrógeno. Estos compuestos se transforman en un reactor con presencia de hidrógeno en sulfuro de hidrógeno, agua y amoníaco, luego de ponerse en contacto con un catalizador a altas temperaturas y presiones.

En la actualidad existen procesos de desulfuración profunda donde se alcanzan hasta un 97 % de desulfuración y se logran eliminar compuestos de azufre mucho más refractarios tales como dibenzotiofenos y otros similares que no son

eliminados en los procesos convencionales. Bajo este nuevo proceso se garantizan las actuales especificaciones del producto desulfurado.

El mayor o menor grado de desulfurización va acompañado del punto final del diesel, de una saturación parcial de aromáticos polinucleares. La saturación es mayor con un catalizador del tipo níquel molibdeno, lo que aumenta notablemente el consumo de hidrógeno pero tiene como ventaja mejorar el número de cetano de 6 a 9 unidades, aparejado a un mayor rendimiento volumétrico del producto.

Se conoce que la Refinería produce un diesel de 0.8 % en peso de azufre, aun así cuando nuestro principales consumidores son los grupos electrógenos los que exigen un diesel de no más de 0.5 % en peso de azufre lo que sería imposible alcanzar sin el Hidrofinador. Es de destacar que en el Hidrofinador se pueden alcanzar porcentajes de azufre inferiores a éste, para ser más exactos hasta 0.2 % en peso. El producto no solo se consumirá a nivel nacional sino que se pretende comercializar en el mercado internacional.

Durante el periodo de reactivación de la refinería se decide cambiar el catalizador de la Unidad de Reformación Catalítica (Sección 200), el cual se activa a base de cloro. El gas de recicló rico en hidrogeno que se utiliza para el proceso de hidrotreamiento de diesel proviene específicamente de esta sección y debido a los procesos que allí ocurren este gas hidrogenado trae iones cloro. Por la naturaleza del proceso de hidrotreamiento existen en la corriente NH_3 , HCl , H_2S y agua. Con la unión del NH_3 y el HCl se forman sales de bisulfuro de amonio y cloruro de amonio en varias partes de la unidad, incluyendo el lado caliente de la alimentación y el lado frío, debido a que ambos el NH_3 y HCl están presentes o pueden condensarse en el tren de efluente.

El esquema actual de Hidrotreamiento del Diesel tiene un sistema de lavado del que solo permite un uso esporádico, ya que fue diseñado bajo otras condiciones por lo que no satisface los actuales requerimientos operacionales y de calidad como sistema ni en la calidad del agua que usa para tal fin.

En las condiciones operacionales actuales se han presentado gran cantidad de sales que han sido arrastradas hasta los compresores, en análisis realizados a una muestra tomada en las válvulas de entrada de los compresores, se evidenció la presencia de NH_4Cl y otros elementos compuesto esencialmente por óxido de hierro originado en el propio óxido y en sulfuro de hierro presente en la muestra original. Existe presencia en la muestra de azufre elemental.

El depósito de sales de cloruro de amonio, en los enfriadores del efluente del reactor de hidrotreamiento puede producir tasas elevadas de corrosión acompañado de la deposición en las zonas frías como es el caso de enfriadores, impidiendo su funcionamiento, causando fugas, incendios, activando mecanismos importantes de corrosión. Además estas deposiciones causaron fallos, parada de equipos importantes para el proceso, en particular los compresores, provocando la salida de línea de éstos con la necesidad de intervenirlos reiteradamente para el mantenimiento con el consiguiente incremento de los costos de mantenimiento y operaciones. Para enfrentar estas sales se requiere poner en contacto la corriente de salida del reactor con agua de lavado en volumen suficiente y en exceso para diluir las sales que consecutivamente decantan en el tambor separador de alta presión y posteriormente tratada antes de su disposición final.

El agua de lavado evita la acumulación de sales y la corrosión de las superficies de intercambio de calor, especialmente en las zonas donde hay interfaces de líquidos y gas y donde hay cambios bruscos de temperatura en las superficies de transferencia de calor, tales como cuando la transferencia de calor es controlada por el nivel de líquido en un intercambiador.

Para el lavado se requiere buscar nuevas fuentes de agua de lavado que satisfagan los requerimientos del proceso y en particular la calidad del agua.

Debido a los problemas expuestos anteriormente se hace necesario la reactivación del bloque de condensado como alternativa de disponer de agua con bajos cloruros garantizando las características requeridas para procesos de lavado y disponer de un sistema de lavado eficiente, ya que solo se dispone de agua

químicamente tratada por suavizamiento que no cumple las especificaciones ni cualitativa ni cuantitativamente para el lavado.

Problema científico

La refinería no cuenta con un sistema que garantice de forma permanente el agua que cumpla con las características que se requieren para el proceso de lavado de la corriente de diesel dada la deposición de las sales.

Hipótesis

Si restablezco el sistema de lavado utilizando condensado y agua químicamente tratada obtengo la calidad y cantidad de agua requerida diluyendo las sales.

Objetivos

Objetivo General

Proponer un sistema de lavado con agua que cumpla con las características que se requieren para proceso de Hidrofinación de Diesel, minimizando los efectos corrosivos por la deposición de sales.

Objetivos Específicos

1. Indagar las causas que propician la formación de sales en el proceso de HDT.
2. Enunciar los mecanismos de corrosión que se desarrollan en el proceso tecnológico.
3. Fundamentar la necesidad de lavar el diesel en la unidad de Hidrofinación de Diesel.
4. Revisar la variante y tecnología para mitigar las causas que originan las sales.
5. Proponer un sistema de lavado técnico y económicamente viable para solucionar el problema en estudio.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico.

1.1. Unidades típicas de Hidrotratamiento.

1.1.1. Caracterización.

En las unidades de Hidroprocesamiento (Ver Anexo 1) se utiliza hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas, junto con un catalizador adecuado para mejorar la calidad de la materia prima. Su principal objetivo es eliminar elementos contaminantes como lo son el oxígeno, el azufre y nitrógeno mediante la producción de H_2O , H_2S y NH_3 a partir de la reacción del hidrógeno con el azufre y el nitrógeno presente en la alimentación de hidrocarburos. La eliminación de azufre es necesario, ya sea para procesamiento en unidades aguas abajo donde el azufre puede contaminar el catalizador o por razones de calidad del producto. La formación de H_2S , NH_3 y HCl son de importancia primaria por la suciedad y la corrosión en el sistema de efluente del reactor y en las especificaciones del producto. *(Colectivo de autores, 2011)*

1.1.2. Descripción del proceso.

La alimentación en la unidad de Hidrotratamiento se precalienta a través de una serie de intercambiadores y un horno a temperaturas de al menos $370\text{ }^{\circ}\text{C}$. El hidrógeno se inyecta en la corriente aguas arriba de la alimentación del reactor. El hidrógeno y el material de alimentación entran en el reactor donde el catalizador promueve la reacción de hidrogenación fundamentalmente para producir el H_2O , H_2S y NH_3 . El efluente del reactor es una mezcla que incluye H_2S , NH_3 , H_2 , hidrocarburos, HCl y H_2O .

Aguas abajo del reactor, el efluente se enfría a través de una serie de intercambiadores de calor de tubo y coraza. Luego de los intercambiadores de calor, el efluente se separa en vapor rico en hidrógeno, el agua y los hidrocarburos.

En las unidades que utilizan agua de lavado, el efluente depurado de agua se dirige a un recipiente separador para separar el gas, hidrocarburos líquidos, y el agua agria. El separador de agua agria en este punto contiene sales inorgánicas tales como NH_4HS y de NH_4Cl fundamentalmente.

La fase gaseosa es predominantemente H_2 , hidrocarburos ligeros, y H_2S . El hidrogeno se recicla de nuevo a la sección de alimentación del reactor, en algunos casos, después de separar el H_2S del gas en un absorbedor con amina. Las corrientes de hidrocarburos líquidos pueden pasar a través de separadores adicionales o ser enviado a una stripper o producto fraccionador de H_2S donde se producen las corrientes de productos de hidrocarburos.

1.1.3. Historia del efluente del reactor.

Desde el inicio de la explotación de la tecnología de hidrotratamiento se han presentado significativas averías en los equipos y tubería como resultado de la corrosión asociada con el NH_3 , H_2S y HCl en la corriente efluente del reactor. Resultados obtenidos en diferentes refinerías llevaron a conclusiones comunes como: el aumento de la concentración de NH_4HS y/o NH_4Cl en la fase acuosa aumenta la corrosión de acero al carbono y aleaciones; el aumento de la velocidad del fluido aumenta la velocidad de corrosión; por tanto la tasa de inyección del agua de lavado y la distribución de la misma son fundamentales para controlar las deposiciones y concentraciones de NH_4HS en las soluciones acuosas. La calidad del agua de lavado puede influir en la corrosividad del sistema. La sal NH_4Cl provoca el ensuciamiento y la corrosión en las unidades. Desde los primeros estudios hasta el más reciente, la corrosión sigue causando interrupciones no programadas de unidades, y en algunos casos, los eventos catastróficos que involucran grandes incendios y explosiones. Aunque los primeros estudios proponen directrices para el funcionamiento, la supervisión y la inspección de los sistemas de efluentes, la corrosión y las fugas significativas en estos sistemas todavía están siendo reportadas sobre una base regular en foros de la industria. Los continuos fracasos demuestran la necesidad de reexaminar las directrices y su aplicación en estas unidades.

1.1.4. Selección de materiales y diseño de la instalación.

La selección de materiales y el diseño de equipos y tuberías afectan su funcionamiento en los sistemas de enfriamiento por aire, estos dependen de las condiciones y rangos de operación y de la frecuencia y resultado de las inspecciones. Se requiere de planes de inspección para determinar la vulnerabilidad de los equipos y tuberías para determinar donde se requiere mejorar ó sustituir lo que debe estar reflejado en los planes de costos. (API 932-B, 2004)

El NH_4HS corroe rápidamente tubos de latón estañado y otras aleaciones de cobre. Los aceros al carbono son menos resistentes. Las serie 300 SS, duplex SS, aleaciones de aluminio y aleaciones base níquel son más resistentes, según el bisulfuro de amonio (NH_4HS) la concentración y la velocidad.

Todos los materiales comúnmente utilizados son susceptibles frente al NH_4Cl , con el fin de aumentar la resistencia: se usan acero al carbono, aceros de baja aleación, 300 Serie SS, aleaciones 400, dúplex SS, 800, y 825, 625 y aleaciones C276 y titanio.

Buena práctica de diseño debe consistir en un flujo equilibrado y simétrico hidráulicamente dentro y fuera de los enfriadores por aire. Utilizar materiales resistentes (por ejemplo, la aleación 825, duplex SS) a velocidades por encima de 20 m/s, dependiendo de la concentración NH_4HS . Titanio y aleación C276 se han utilizado en los condensadores en unidades de aguas agrias. Los tubos del intercambiador de aluminio son extremadamente susceptibles a daños por erosión-corrosión. (API 571, 2003)

1.2 Origen de las sales.

1.2.1. Provenientes en el crudo.

Algunas fuentes adicionales de cloruro que entren a la unidad pueden ser cloruros orgánicos e inorgánicos en la corriente de alimentación de hidrocarburos.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

Cloruros orgánicos, tales como disolventes y productos de limpieza, no puede separarse en algunas unidades de procesamiento aguas arriba del dispositivo de hidrotreatmento. Si los cloruros orgánicos están presentes en la corriente de alimentación para el tratamiento con hidrógeno, serviría en el reactor para formar HCl, cloruros o sales inorgánicas.

Existen varios métodos de desalinización del petróleo crudo como la desalinización química, la separación electrostática, físicos y mecánicos. En la refinería de petróleo Camilo Cienfuegos se lleva a cabo la separación electrostática que no es más que el lavado del petróleo con agua en equipos llamados desaladores y deshidratadores electrostáticos. Se mezcla el agua con el petróleo se somete a un campo electrostático y con la ayuda de un desemulsificante químico se separa el agua del crudo extrayendo la mayoría de las sales presentes que son solubles en agua. Las sales que puedan quedar en el crudo después de la desalinización o las que se puedan formar aguas abajo se hidrolizan en la torre fraccionadora y sale por el tope como agua sulfhídrica, por tanto no llegan sales a las demás plantas, además que el crudo que se trata en estos momentos tiene muy bajos contenidos de sales (6-7 mg/l). (*Lluch Urpí, José, 2007*)

1.2.2. Provenientes en el gas de reciclo.

La entrada de hidrógeno a la unidad se puede obtener desde una unidad de obtención de hidrógeno, como un reformador de metano con vapor, o de una unidad de reformado catalítico donde el hidrógeno se produce como un subproducto de la reacción de reformado. La fuente y el procesamiento aguas arriba de hidrógeno pueden tener un impacto significativo en el ensuciamiento y corrosión en las unidades de hidrotreatmento donde los cloruros pueden ser un contaminante en estas corrientes de hidrógeno ya que puede formar HCl. Si el hidrógeno trae arrastres de cloruros antes de inyectarse a la corriente de alimentación de la unidad de hidrotreatmento, es propicio a formar sales.

El gas de reciclo empleado en el proceso de Hidrofinación proviene de la unidad de Reformación Catalítica, donde el catalizador que se utiliza después de la carga se le realiza el secado, la oxiclорinación y la reducción (sulfidación) de este. Para garantizar un funcionamiento óptimo del catalizador, debe ser llevado a cabo la inyección de cloro para la dispersión de metales sobre la base de alúmina del catalizador. Se pueden emplear compuestos orgánicos clorados como tetracloroetileno, tricloroetileno o tricloroetano. Según el procedimiento establecido se debe emplear una cantidad de cloro equivalente al 0,10% del peso del catalizador por lo que el HCl presente en el gas hidrogenado de reciclo constituye uno de los precursores de la formación de sales en presencia de compuestos nitrosos producto de los procesos de hidrotratamiento. *(Colectivo de autores, 2010)*

1.3. Sales en la Unidad de Hidrotratamiento.

1.3.1 Características.

El sistema de efluente del reactor es propenso a la deposición de sales de NH_4HS y/o NH_4Cl . Como se enfría el efluente, la sal de NH_4Cl se puede formar por debajo de su temperatura de deposición de sal en las superficies metálicas frías. Sin embargo, en algunos casos, la temperatura de deposición NH_4HS está por debajo del punto de rocío del agua por lo que no se observa la deposición de NH_4HS sólido. La temperatura de deposición de NH_4Cl es muy superior a la de NH_4HS . *(API 932-B, 2004)*

Las sales de amonio se pueden depositar directamente en las válvulas, émbolos del compresor (Ver Anexo 2) del gas de reciclo ya que llegan a este en forma de gas con el hidrogeno y se solidifican formando incrustaciones y dejándolo fuera de servicio, pero debido a que son higroscópicas al ponerse en contacto con la humedad ambiental desatan importantes mecanismos de corrosión. Además pueden depositarse en las paredes de los tubos, bandejas de la torre fraccionadora, tuberías y superficies de intercambiadores de calor. Las

sales se pueden acumular para causar severas restricciones en el funcionamiento de las unidades de hidrotreatmento. (*Colectivo de autores, 2008*)

Una elevada acumulación de estas sales puede causar una disminución en la transferencia de calor. Si no se corrige, las acumulaciones de la sal pueden restringir el flujo, interferir el intercambio de calor u obstruir los tubos del enfriador de aire, lo que aumenta la caída de presión y pueden promover la mala distribución de flujo, afectando el rendimiento y calidad del producto. (*API 932-B, 2004*)

1.3.1.1 Bisulfuro de Amonio.

El bisulfuro de amonio (NH_4HS) es el producto de la reacción entre el amoniaco (NH_3) y el sulfuro de hidrógeno (H_2S) gaseoso. Desafortunadamente las soluciones de bisulfuro de amonio son altamente corrosivas, conduciendo a un ataque rápido en los tubos de acero al carbono. La presencia de pequeñas cantidades de cianuro, oxígeno o cloruro de amonio en el proceso pueden acelerar la corrosión. (*Campos González, Kendel Enrique, 2009*)

La concentración de NH_4HS en el agua agria es una variable clave de la corrosividad potencial de una corriente de efluente del reactor de hidrotreatmento. Con el aumento de la concentración de NH_4HS la corrosividad de la solución aumenta. Los resultados de dos encuestas de la industria han indicado que una concentración NH_4HS del 2 % es un límite superior aceptable para la producción de poca o ninguna corrosión de acero al carbono. Durante muchos años, la industria ha utilizado un límite superior de aproximadamente 8 % de NH_4HS con control de la velocidad de la corriente a menos de 6,1 m/s para lograr el control de la corrosión del acero al carbono aceptable. Sin embargo, la corrosión severa ha ocurrido en ciertas condiciones, en algunas unidades cerca a estos niveles. Por lo general, las unidades de hidrotreatmento tienen exceso de H_2S en comparación con NH_3 , así que la concentración NH_4HS se define por el contenido de nitrógeno en la alimentación de la unidad. (*API 932-B, 2004*)

✓ Control.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

El control de la concentración NH_4HS ya sea mediante la reducción del contenido de nitrógeno de la alimentación o el nivel de desnitrificación es a menudo poco práctico y antieconómico. Otras acciones para reducir la concentración NH_4HS , como aumentar la tasa de inyección de agua de lavado, son a menudo más apropiado. Para una concentración dada NH_4HS , un aumento de la velocidad aumenta la corrosividad.

✓ Factores críticos.

- a. La concentración de NH_4HS , la velocidad y / o turbulencia localizada, pH, temperatura, composición de la aleación y la distribución del flujo son factores críticos a considerar.
- b. La corrosión aumenta con el aumento de la concentración de NH_4HS y el aumento de la velocidad. Por debajo de 2 % en peso, las soluciones no son generalmente corrosivos. Por encima de 2 % en peso, las soluciones son cada vez más corrosivas.
- c. Puede provocar el ensuciamiento y taponamiento.
- d. Los depósitos de sal NH_4HS conducen a corrosión bajo depósito y ensuciamiento.
- e. El oxígeno y el hierro en el agua de lavado que se inyecta en el efluente del reactor de hidrot ratamiento pueden conducir a un aumento de la corrosión y el ensuciamiento.
- f. La presencia de cianuros aumenta la severidad de la corrosión en plantas, mediante la destrucción de la película normalmente protectora de sulfuro.

✓ Equipos afectados.

- a. Las sales NH_4HS precipitan en las corrientes efluentes del reactor cuando las temperaturas caen dentro del rango de 49-66 °C.
- b. El ensuciamiento y / o la velocidad de corrosión acelerada se puede encontrar en:
 - Las cajas de distribución de aire más frías.
 - En la tubería de entrada y salida de enfriadores de aire, así como tubos del intercambiador.
 - Las tuberías de entrada y salida de los separadores de efluente del reactor.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

- Las tuberías de extracción de agua de los separadores de efluente del reactor.
- Línea de la fase vapor de los separadores de alta presión.
- Líneas de hidrocarburos procedentes de los separadores en el efluente del reactor debido a aguas ácidas.
- En la Columna despojadora sobrecarga de aguas ácidas.

✓ **Apariencia o Morfología de Daños.**

- a. Pérdida general en el grosor del acero al carbono, con el potencial para las tasas extremadamente alta de pérdida de espesor debido a cambios en la dirección o las zonas de flujo turbulento por encima de 2 % en peso de concentración.
- b. Bajas velocidades pueden resultar en una corrosión localizada debajo de los depósitos si el agua disponible es insuficiente para disolver las sales NH_4HS que precipitaron.
- c. Los intercambiadores de calor pueden mostrar obstrucción y pérdida de transferencia de calor debido a la suciedad.

✓ **Prevención / Mitigación.**

Para prevenir las sales de NH_4HS en el diseño se debe tener en cuenta:

- a. Revisar cuidadosamente el diseño y las velocidades localizadas como los cambios en las condiciones del proceso, en especial en términos de concentración NH_4HS que usualmente superan el 2 % en peso y al comenzar a acercarse a 8 % en peso o superior provoca serios problemas de corrosión.
- b. Mantener las velocidades dentro de las directrices de la industria de (3-6 m/s) para el acero al carbono. El acero al carbono puede ser susceptible a altas velocidades de corrosión por encima de aproximadamente 8 % en peso de concentración NH_4HS
- c. Diseñar correctamente y mantener la inyección de lavado de agua con bajo contenido de oxígeno, proporcionar suficiente exceso de agua para asegurar que una cantidad suficiente de agua permanece como líquido para diluir las

sales NH_4HS . Utilizar boquillas de pulverización de inyección adecuadas y la metalurgia.

✓ **Inspección y Vigilancia.**

- a. Determinar las áreas específicas de vulnerabilidad, determinar el contenido de bisulfuro de amonio mediante muestreo y cálculo.
- b. Escaneo UT (Ensayo ultrasónico) frecuente y / o RT (ensayo radiográfico) espesor perfil de áreas de alta y baja velocidad.
- c. UT aguas abajo de las válvulas de control a altas concentraciones NH_4HS .
- d. IRIS (sistema de inspección de rotación interna), RFEC (prueba de corrientes parasitas en campo remoto) y la inspección por pérdida de flujo en tubos de acero del enfriador de aire.
- e. Supervisar las instalaciones de inyección de agua y medidores de flujo para asegurar un funcionamiento adecuado. (API 571, 2003)

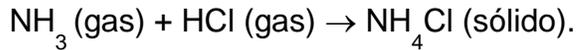
1.3.1.2. Cloruro de Amonio.

El HCl puede promover el deterioro en la unidad a través de la corrosión acuosa de HCl, ensuciamiento por sal de NH_4Cl , y la corrosión por los depósitos de NH_4Cl húmedo. Un lugar propenso a la corrosión está en el punto de condensación del agua inicial, más a menudo el punto de inyección de agua de lavado. El HCl en el vapor efluente tiene una gran afinidad para disolverse en agua, incluso a temperaturas elevadas. El amoníaco presente en la corriente efluente del reactor se absorbe en el condensado acuoso, pero a un grado mucho menor porque NH_3 no se absorbe muy fácilmente a temperatura más alta. Por lo tanto, la primera agua para condensar puede tener un pH más bajo que la fase acuosa totalmente condensada en el separador de aguas abajo, y de hecho puede ser un tanto ácido. La corrosión puede ocurrir en otras áreas aguas abajo del punto de inyección de agua de lavado en sistemas que no tienen buen contacto y lavado de la fase de vapor con el agua de lavado. (API 932-B, 2004)

✓ **Corrosión.**

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

Es un tipo de corrosión general o localizada, con frecuencia de picaduras, normalmente ocurre bajo depósitos de cloruro de amonio o sales de amina, a menudo en la ausencia de una fase libre agua. Se forma por la interacción entre el amoniaco y el ácido clorhídrico como sigue:



✓ **Control.**

El control de las incrustaciones y la corrosión asociada con NH_4Cl generalmente se centra en la eliminación o por lo menos reducir al mínimo la deposición de la sal por:

- a. Determinar el origen de los cloruros y el intento de disminuir su concentración o eliminarlos en la unidad donde proviene la alimentación (hidrocarburos e hidrógeno).
- b. El mantenimiento de la temperatura por encima de la temperatura de deposición de sal.
- c. La adición de agua de lavado.

✓ **Factores críticos.**

- a. La concentración de NH_3 , HCl , H_2O o sales de amina, la temperatura y la disponibilidad de agua son los factores críticos.
- b. Las sales de cloruro de amonio pueden precipitar a partir de corrientes de alta temperatura, ya que se enfrían, dependiendo de la concentración de NH_3 y HCl , y pueden corroer tuberías y equipos a temperaturas muy por encima del punto de rocío del agua [149 °C].
- c. Las sales de cloruro de amonio son higroscópicas y absorben fácilmente el agua. Una pequeña cantidad de agua puede conducir a la corrosión muy agresiva.
- d. El cloruro de amonio y sales de clorhidrato de amina son altamente solubles en agua, altamente corrosiva y forman una solución ácida cuando se mezcla con agua. Algunas aminas neutralizantes reaccionan con cloruros para formar clorhidratos de amina que pueden actuar de una manera similar.
- e. Las tasas de corrosión aumentan al aumentar la temperatura.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

d. Cuando se depositan encima del punto de rocío del agua, una inyección de lavado con agua puede ser necesaria para disolver las sales.

✓ **Equipos afectados.**

Las corrientes del efluente del reactor están sujetas a ensuciamiento y alta corrosión debido a la sal de cloruro de amonio. El lavado con agua puede ser necesario si se produce ensuciamiento del intercambiador o pérdida en el desempeño de estos equipos, es decir su rendimiento térmico.

✓ **Apariencia o Morfología de Daños.**

- a. Las sales tienen un aspecto blanquecino, verdoso o amarronado. El lavado con agua elimina los depósitos de modo que la evidencia de ensuciamiento puede no ser observada durante una inspección visual interna.
- b. La corrosión por sales es típicamente localizada y resulta en picaduras.
- e. Las tasas de corrosión pueden ser muy altas.

✓ **Prevención / Mitigación.**

Las aleaciones más resistentes a picaduras han mejorado la resistencia a las sales de cloruro de amonio, pero incluso el más resistente a la corrosión las aleaciones a base de níquel y aleaciones de titanio pueden sufrir corrosión por picadura. Para prevenirla debe establecerse:

- a. Limite de cloruros en la alimentación de hidrocarburo al reactor.
- b. Limite de cloruros en el suministro de hidrógeno de reposición.
- c. Un lavado con agua continua o intermitente puede ser necesaria en el efluente del reactor para eliminar los depósitos de sal.

✓ **Inspección y Vigilancia.**

- a. La acumulación de sales de cloruro de amonio puede ser muy localizada y la corrosión resultante puede ser difíciles de detectar.
- b. Monitoreo espesor RT o UT se puede utilizar para determinar el espesor de la pared restante.

- c. El seguimiento de las corrientes de alimentación y de las aguas efluentes dará una indicación de la cantidad de amoniaco y cloruros presentes, sin embargo la simulación de procesos puede ser necesaria para determinar la concentración y las temperaturas de punto de rocío.
- d. Si la temperatura de deposición de la sal cloruro de amonio se ha calculado, el seguimiento y control de la temperatura pueden ser eficaces para el mantenimiento de temperaturas del metal por encima de la temperatura de deposición de sal.
- e. La presencia de depósitos se detecta a menudo cuando aumenta la caída de presión o el rendimiento térmico de los intercambiadores.
- f. Colocar cupones de corrosión. (*API 571, 2003*)

1.3.2. Lugares más propensos a formaciones.

Las sales de NH_4Cl generalmente se depositan a temperaturas por encima del punto de condensación de agua hasta $204\text{ }^\circ\text{C}$ o superior. La deposición es más probable en el efluente del intercambiador de calor (aguas arriba de la inyección de agua), en el extremo de entrada del enfriador por aire, y en la sección superior y la sobrecarga del sistema de la columna de fraccionamiento. La deposición de la sal también se ha producido en los separadores de alta presión en caliente cuando se opera a una temperatura demasiado baja y en las zonas muertas tales como entradas de la válvula de alivio, válvula de derivación de líneas de control, conexiones de instrumentación, y las conexiones de tuberías de procesos utilizados intermitentemente y en las válvulas y émbolos del compresor. Las sales de NH_4Cl secas no son corrosivas, pero pueden crear problemas de ensuciamiento significativos. En seco se define como la sal en equilibrio con una fase de vapor con humedad relativa inferior al 10 %. Sin embargo, las sales son higroscópicas, y tienden a absorber la humedad de la corriente de proceso. Las sales húmedas NH_4Cl pueden ser muy corrosivas porque la sal es ácida. (Ver Anexo 3). (*API 932-B, 2004*)

1.4. Efecto de las sales.

La presencia de sales genera mecanismos de corrosión en HDT.

1.4.1. Corrosión.

Se denomina corrosión al ataque destructivo que sufre un material, generalmente metálico, por reacción química o electroquímica con su medio ambiente (atmósfera, suelo, agua, etc.). El término corrosión suele referirse normalmente al ataque de los metales, aunque otros materiales no metálicos, como las cerámicos y los polímeros, también pueden ser deteriorados por ataques químicos directos, pero en estos casos suele utilizarse el término degradación. La reacción que se produce en el fenómeno de la corrosión depende de la naturaleza química del entorno, y de la concentración efectiva de las especies reactivas. El efecto de la corrosión es una alteración de las propiedades de los materiales afectados, que puede venir acompañada de una pérdida de las propiedades de los materiales afectados, como también de una pérdida de material.

Dentro de los diferentes tipos de corrosión que existen podemos ver las siguientes:

✓ Corrosión Localizada

Es el tipo de corrosión que más abunda en sus distintas manifestaciones, es un ataque muy peligroso y difícil de controlar, ya que aunque la pérdida del material es menor, la acción es localizada y pueden aparecer poros y grietas en la superficie del metal que producen paradas e interrupciones en el proceso productivo y en ocasiones accidentes catastróficos. Se caracteriza por zonas anódicas y catódicas bien definidas, lo que trae consigo un intenso proceso de corrosión en la zona anódica. Entre ellas se pueden citar las siguientes:

- Corrosión galvánica: Por contacto.
- Por celdas de concentración.
- Corrosión picadura.
- Corrosión intercrystalina.

- Corrosión selectiva: Exfoliación.
- Descinificación.

Corrosión picadura

La corrosión picadura es la más frecuente de los tipos de corrosión, ya que se presenta en todo tipo de materiales y es la causa de destrucción de materiales pasivables como los aceros inoxidable. Las causas más frecuentes son inclusiones metálicas y no metálicas, depósitos de productos de corrosión y ruptura de las capas pasivas por agentes oxidantes fuertes como el Fe^{+3} y los halógenos. Crecen en sentido de la gravedad y requieren de un período de incubación. (*Francisco Martín, Wilfredo; López Bastida, Eduardo, & Monteagudo Yanes, José Pedro, 2007*)

✓ **Corrosión por H_2S húmedo.**

Existen cuatro tipos de daños relacionados que se producen en ambientes húmedos en presencia de H_2S , que se relacionan con la absorción e infiltración de hidrógeno en los aceros.

- Ampollas provocadas por el hidrógeno: Se forman como resultado del proceso de corrosión del sulfuro sobre la superficie del acero, los átomos de hidrógeno se difunden en el acero en alguna discontinuidad como inclusiones o defectos de laminación. Los átomos de hidrógeno se combinan para formar moléculas, que al ser demasiado grandes para difundirse, aumenta la presión hasta el punto que se produce una deformación local, formando una ampolla. El hidrógeno es del proceso de corrosión, no de la corriente del proceso.
- Grietas inducidas por hidrógeno (HIC): Las ampollas de hidrógeno se pueden formar a diferentes profundidades desde la superficie del acero, en el medio o cerca de la soldadura. En algunos casos pueden formarse grietas que se vinculan entre sí, al estar dispuestas a profundidades ligeramente diferentes y cercanas, teniendo una apariencia como pasos de escaleras.
- Grietas inducidas por hidrógeno orientadas por tensión (SOHIC): Es potencialmente más dañina de agrietamiento, aparecen como matrices de

grietas apilados una encima de la otra. El resultado es una grieta a través del espesor que es perpendicular a la superficie y es impulsado por altos niveles de estrés (residual o aplicado), por lo general aparecen en el metal base en zonas de influencia térmica de la soldadura.

- (SSC) Agrietamiento por tensión de sulfuro: Agrietamiento del metal bajo la acción combinada de la tensión tracción y la acción de la corrosión en presencia de agua y H_2S . Esta puede iniciar en la superficie en zonas muy localizadas de alta dureza y zonas afectadas por el calor.

✓ **Corrosión por HCL.**

El HCl acuoso causa corrosión general y localizada, esta corrosión se asocia con el punto de rocío en los vapores que contienen agua y cloruro de hidrógeno que se condensan de la corriente del proceso. El HCl acuoso se puede formar debajo de los depósitos de cloruro de amonio o de sales de clorhidrato de amina en intercambiadores y tuberías. Los depósitos absorben fácilmente el agua de la corriente de proceso o de inyección de agua de lavado. El cloruro de hidrógeno es normalmente no corrosivo en el proceso de corrientes secas, pero se vuelve muy corrosivo donde el agua está disponible para formar ácido clorhídrico. Este mecanismo de degradación se controla monitoreando la concentración de ácido clorhídrico HCl, la temperatura y composición de la aleación. *(Rodríguez Gómez, Gabriela José, 2011)*

1.4.1.1. Corrosión por cloruro de amonio y bisulfuro de amonio.

Los posibles problemas de corrosión a partir de estas sales, tanto como depósitos y soluciones acuosas, son:

- a. Las soluciones acuosas NH_4HS se convierte en una preocupación significativa de corrosión con el aumento de la concentración y con el aumento de la velocidad y la turbulencia. El mecanismo predominante en estos casos es la erosión-corrosión. Sin embargo, las soluciones de sal estancadas, concentradas también pueden ser corrosivos.
- b. Las sales de NH_4Cl son higroscópicas (es decir, absorber la humedad de su entorno) y forman un ácido fuerte en presencia de cantidades de agua.

- c. Condiciones de pH bajo se pueden crear bajo la sal húmeda produciendo corrosión localizada. Con las soluciones concentradas NH_4Cl , el ataque puede ser más general, típica de las soluciones de ácido. Por lo tanto, si las sales de NH_4Cl se forman aguas arriba de la inyección de agua de lavado, estas pueden ser corrosivas si existe suficiente humedad en la corriente de vapor. Aguas abajo de la ubicación de la inyección, si el agua no está presente suficiente para disolver y diluir los depósitos de sal, los depósitos húmedos o soluciones salinas concentradas será altamente corrosivo.
- d. Soluciones de H_2S mojadas pueden promover la formación de grietas.

1.5. Tratamiento para eliminar las sales.

1.5.1. Inyecta de agua de lavado.

La inyección continua de agua de lavado en el torrente efluente del reactor se utiliza comúnmente para prevenir el ensuciamiento por sales de NH_4HS y NH_4Cl , normalmente aguas arriba del enfriador por aire o intercambiador de calor de tubo y coraza. Una buena calidad de la alimentación de materia prima no da lugar a la deposición de sal y por lo tanto no se requiere el uso de agua de lavado. Otras unidades pueden producir un bajo volumen de sales que sólo pueden requerir agua de lavado intermitente.

La inyección de agua de lavado se utiliza típicamente para evitar el ensuciamiento y la corrosión del intercambiador de calor y tubos del enfriador por aire. Tanto el NH_4HS como el NH_4Cl son muy solubles en agua, por lo que el agua de lavado correctamente inyectada y distribuida remueve con eficacia la corriente de vapor y elimina los depósitos de sal.

El punto (s) de inyección de agua de lavado normalmente se encuentra aguas arriba de la localización predicha donde las sales se depositarán, típicamente antes de los enfriadores por aire. La corrosión por estas soluciones salinas acuosas puede ocurrir si el sistema de inyección no está diseñado y operado

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

correctamente y la calidad, cantidad y distribución de agua de lavado son inadecuados, de ahí la importancia del sistema y esquema de lavado.

Algunos cloruros pueden estar presentes en el agua de lavado, pero estos no deben suponer un problema si se está inyectando agua suficiente para mantener una fase acuosa (es decir, solución NH_4HS) después de la inyección.

Procedimientos de lavado con agua pueden causar problemas significativos si el sistema está mal diseñado o el procedimiento de lavado no se hace correctamente. En muchos casos, la instalación de un lavado con agua no es posible o puede dar lugar a consecuencias negativas. Los inconvenientes son la concentración de agua limitada en hidrocarburos o los altos costos de construcción de un sistema de lavado adecuado. Se puede utilizar Agua desaireada y el tanque de inyección de agua debe estar cubierto con un gas inerte para evitar la corrosión de oxígeno. En muchos casos, la instalación de un sistema de agua de lavado no resuelve completamente los problemas de ensuciamiento y la corrosión. (*API 932-B, 2004*)

1.5.2. Tecnología ACF (tecnología libre de cloruro de amonio).

La tecnología química desarrollada por Kurita para prevenir el ensuciamiento y la corrosión causada por sales de amonio se introdujo en el mercado de la refinería como la tecnología ACF (o la tecnología libre de cloruro de amonio). El cloruro de hidrógeno, sulfatos de amonio o bisulfuros de amonio también se pueden eliminar con la tecnología ACF.

Los aditivos utilizados para esta tecnología son formulaciones líquidas químicos basados en una base orgánica fuerte. La tecnología proporciona excelentes resultados en los que la adición de agua de lavado no es posible. El aditivo ACF reacciona directamente con las especies corrosivas para ser convertidos en componentes líquidos no corrosivos y que no depositen, estos aditivos se dosifican típicamente en el orden de ppm a temperaturas inferiores a 250 °C.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

El aditivo se inyecta típicamente con una bomba de dosificación adecuada en frente del problema de ensuciamiento. Un lugar típico para la dosificación es la inyección después de los intercambiadores de calor aguas abajo del reactor. A partir de ese momento, las sales de amonio permanecerán licuado y no precipitan.

Una ventaja grande es que esta tecnología química no requerirá un sistema de lavado con agua. Esta solución proporciona más flexibilidad, que goza de todas las ventajas de un programa de química. *(Colectivo de autores, 2010)*

✓ **Uso de aditivos.**

El equipamiento que se encuentra expuesto a incrustaciones debidas al cloruro de amonio debe lavarse a conciencia con una disolución alcalina, para evitar la corrosión por tensión. Se proporciona un procedimiento para evitar las incrustaciones y la corrosión provocadas por el cloruro de amonio. Este objetivo se alcanza inyectando, como aditivo, una colina o uno de sus derivados.

La colina, conocida como base colina, es un líquido orgánico con carácter básico fuerte: hidróxido de trimetil(2-hidroxietil). No se encuentra normalmente como base libre, sino como sal o como derivado en forma de hidróxido de colina, cloruro de colina, hidrogenotartrato de colina, citrato de tricolina, que se encuentran disponibles a nivel comercial y se usan en aplicaciones médicas y como nutrientes.

Mediante inyección del aditivo al flujo de proceso, el cloruro de amonio se convierte en un componente no corrosivo que no se deposita, que de manera sorprendente son líquidos y neutros, liberando a los diferentes procesos de la formación de incrustaciones y de la corrosión creada por el cloruro de amonio.

Es conocida la adición de aminas para inhibir la corrosión, pero estas aminas forman una sal que se mantiene pegajosa (forma un pasta) o en estado sólido, y que cuanto se disuelve en agua muestra un valor de pH ácido (< 7,0).

También de manera sorprendente, la sal de cloruro formada con el aditivo resulta ser un cloruro volátil que puede retirarse de la corriente de proceso

mediante destilación con arrastre de vapor o reciclado del gas. Preferentemente, la cantidad de aditivo inyectado se sitúa entre 1 ppm y 5 000 ppm, dosificada en función de la cantidad presente de cloruros. Normalmente, el aditivo se introduce aguas arriba de la formación o deposición del cloruro de amonio, para evitar la formación del cloruro de amonio y o para convertir el cloruro de amonio en otro componente. *(Colectivo de autores, 2010)*

1.5.3. Inhibidores de la corrosión.

El uso de inhibidores de la corrosión en el sistema de efluentes se ha limitado y ha tenido resultados mixtos. Algunos refinadores han utilizado inhibidores tipo aminas fílmicas y otros han utilizado en base amonio o la inyección de polisulfuro de sodio. La inyección de polisulfuro requiere diferentes controles que un inhibidor de tipo amina.

El rendimiento de los inhibidores de amina ha sido difícil de evaluar dado que la corrosión por NH_4HS puede ser una forma de erosión-corrosión, sólo las aminas fílmicas que son lo suficientemente persistentes para resistir la turbulencia asociada con las ubicaciones de alto potencial de corrosión son recomendadas para utilizar. El rendimiento también puede variar con el régimen de flujo. Estas aminas si se dispersaron en la fase líquida y puede no proporcionar la protección en las zonas de vapor que están aguas abajo de un separador. *(Colectivo de autores, 2010)*

1.5.4. Minimización de HCl en gas de reciclo.

La eliminación de impurezas indeseables en los procesos industriales modernos es crítico para asegurar la protección del medio ambiente, para proteger los catalizadores aguas abajo, y para evitar costosas paradas imprevistas. La adsorción es la tecnología de separación preferida para la eliminación de trazas de contaminantes de corrientes de gas y líquidos. El uso de adsorbentes específicos ayuda a lograr las especificaciones para la mejora de las operaciones, mejorar la calidad de sus productos o reducir al mínimo la contaminación. Estos adsorbentes responden eficientemente a cada tipo de secado y purificación, requisito para

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

servir a los de refino, petroquímica, gas, combustibles alternativos y las industrias de tratamiento de agua.

Estos adsorbentes se agrupan bajo tres:

AxSorb: adsorbentes regenerativos tales como tamices moleculares y alúminas activadas.

AxTrap: adsorbentes no renovables guardia-cama.

ActiGuard: alúminas gama de productos dedicada al tratamiento de aguas.

✓ **AxSorb.**

Productos AxSorb son adsorbentes regenerativos tales como tamices moleculares y alúminas activadas. Ellos son ampliamente utilizados en muchas industrias para secar el material de alimentación o para eliminar otros contaminantes.

La cartera de adsorbentes regenerado se clasifica en diferentes series:

AxSorb serie de secado: sus propiedades excepcionales garantizan el mayor rendimiento y las condiciones de operación seguras para la deshidratación.

AxSorb serie Purificación: Materiales especialmente desarrollado para lograr los requisitos de la especificación de su materia prima. Estos productos demuestran la capacidad de adsorción superior y excelente estabilidad de compuestos oxigenados y la eliminación de nitrógeno y compuestos de azufre.

AxSorb Especialidades: características y propiedades adaptadas para lograr el rendimiento requerido para aplicaciones en las que, además de la adsorción, se requieren funciones catalíticas y de separación.

✓ **AxTrap.**

Estan especialmente diseñadas para la protección segura de los catalizadores, los equipos y el medio ambiente. Estos productos cuentan con capacidades superiores para Mercurio, arsina, fosfina, Cloro, Azufre y la eliminación de fluoruro.

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

La familia AxTrap consta de 5 series adsorbente no regenerativa:

AxTrap serie 100: son materiales de óxidos de alta eficiencia a base de alúmina de metal que eliminan la arsina y fosfina en niveles muy bajos como 1 ppb en peso de corrientes de gas y de hidrocarburos líquidos.

AxTrap serie 200: comprende materiales listos para su uso que eliminan el mercurio a niveles inferiores a $0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de las corrientes de gas natural licuado y menos de 1 g / l de corrientes de hidrocarburos líquidos.

Serie AxTrap 400: consta de complejos de metales mixtos únicos que permiten la eliminación eficaz de compuestos de azufre.

AxTrap serie 600: es alúmina activada diseñada especialmente para la eliminación selectiva de hidrocarburos fluorados HF y de las corrientes de la planta de alquilación de HF.

Serie AxTrap 800: consta de alúmina o de óxido de metal adsorbentes-listos para usar, que están diseñados específicamente para la eliminación de cloruro de hidrógeno a partir de corrientes de líquido y gas. Estos adsorbentes son operables en un amplio rango de temperaturas para cubrir la mayoría de aplicaciones de eliminación de cloruro de hidrógeno.

✓ **ActiGuard.**

Está dedicada al tratamiento de agua. Alúmina activada junto con sus formas promovidas son la opción perfecta para la adsorción de minerales y nutrientes no deseados, con resultados probados para arsénico, flúor, cobre, zinc, plomo, sílice, fosfatos y nitratos. Actualmente se utiliza para tratar el agua potable para las unidades municipales y del hogar, así como la rehabilitación de los flujos de residuos.

Según las condiciones de proceso utilizaríamos la serie AxTrap específicamente la 800 y dentro de ella la 801 que es un adsorbente no regenerativo desarrollado para la eliminación de HCl en la fase de gas, tal como

los procedentes reformadores de nafta catalíticos de presión media a alta utilizados en la producción de la gasolina o aromáticos. AxTrap 801 ha sido diseñado para asegurar una alta capacidad de transferencia de masa y reacción. (Colectivo de autores, 2010)

1.6. Características de las aguas.

1.6.1. Calidad del Agua.

Las fuentes primarias de agua son aguas ácidas despojadas, el condensado de vapor y el agua de alimentación de calderas. Algunas refinerías también utilizan los flujos de aguas agrias reciclados. Las aguas ácidas del despojador que contienen cianuros deben ser evitadas.

El contenido de oxígeno es una variable crítica del agua de lavado dependiendo del pH del agua de proceso. La presencia de oxígeno aumenta el potencial de corrosión debido a la picadura de cloruro y justo aguas abajo del punto de inyección del agua. El oxígeno también aumenta la corrosión debido a sulfuros, especialmente a las concentraciones más bajas de bisulfuro (pH más bajo) presentes en el punto de inyección del agua. El oxígeno es un oxidante fuerte y reacciona con el ion bisulfuro para formar azufre elemental. En ciertas condiciones de pH y temperatura más bajas, el azufre elemental es estable y hará que el ensuciamiento y la corrosión en este sistema sea agrio y húmedo. Sin embargo, en condiciones de pH por encima de aproximadamente 8, el azufre elemental posteriormente reacciona con NH_4HS en el agua agria para formar polisulfuro de amonio, que puede actuar como un inhibidor de la corrosión aguas abajo en este sistema agrio y húmedo.

El contenido de oxígeno del condensado de vapor o del agua de alimentación de la caldera debe ser revisado. El condensado de vapor puede ser aireado dependiendo de dónde y cómo se está almacenando. Si el condensado viene directamente de un tambor de evaporación, los niveles de oxígeno puede estar por debajo en comparación con un tanque de condensado frío o en un manto de

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

nitrógeno. El agua de alimentación de la caldera debe tomarse aguas abajo del purgador de aire o desaerador. Las aguas ácidas despojadas, sin embargo son generalmente libre de oxígeno por lo que son también recomendadas para el lavado.

Los niveles de hierro deben ser bajos porque el hierro en el agua va a formar sulfuro de hierro insoluble y se podría depositar en los tubos y equipos. Los sólidos en suspensión se deben mantener al mínimo también. Las partículas pueden obstruir la boquilla de pulverización o la válvula dependiendo del diseño. Además de la principal fuente de agua, algunos lugares pueden tener una fuente alternativa de agua para su uso cuando la fuente principal no está disponible. La calidad de estas fuentes alternativas se debe revisar si son necesarios durante períodos prolongados. (*API 932-B, 2004*)

Tabla 1- Normas de parámetros de Calidad para el inyecto de Agua de lavado

Parámetros	Máximo	Objetivos deseables
Oxígeno (ppbw)	50	15
pH	9.5	7.0-9.0
Dureza Total (ppmw as Ca hardness)	2	<1
Hierro disuelto (ppmw)	1	0.1
Cloruros (ppmw)	100	5
H ₂ S (ppmw)	-	<1000 ^a
NH ₃ (ppmw)	-	<1000 ^a
Cianuro Libre (ppm)	-	0
Total de Sólidos Suspendedos (ppm)	0.2	-

✓ **Oxígeno disuelto.**

El oxígeno está presente en las aguas naturales entre 6 y 8 mg/l. Está presente en la mayoría las reacciones orgánicas y en los procesos de corrosión, por lo cual su medida y control es importante en los medios acuosos. La presencia de oxígeno en las aguas de lavado puede formar hidróxidos con iones hidrógeno elevando así los niveles de corrosión en el sistema por lo que se hace necesario el tratamiento de este para su eliminación.

✓ **Conductividad.**

Este indicador representa al contenido total de iones presente en el agua. Se determina por métodos conductimétricos en S/cm. En la práctica se acostumbra a relacionar la conductividad eléctrica y sólidos disueltos totales. La prueba o determinación de conductividad no mide la presencia de ningún ión (átomo o grupo de átomos que llevan una carga eléctrica) en particular sino más bien una medida de la concentración total de iones.

✓ **Dureza total.**

La dureza total del agua es igual a la suma de las concentraciones de los iones calcio y magnesio y ofrece un grado de la tendencia del agua a formar incrustaciones alcalinotérreas.

✓ **Alcalinidad total.**

La alcalinidad es una medida de la capacidad del agua para absorber o neutralizar ácido. Es el contenido de bicarbonatos y carbonatos (sales de ácido carbónico) y de los hidróxidos que contiene el agua. En este indicador está contenida la representación de la suma de los aniones procedentes de ácidos débiles presentes en el agua (OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , etc.), así como los producidos por ácidos débiles. En el agua normal existe un equilibrio entre el contenido de carbonato-bicarbonato-dióxido de carbono que depende y se desplaza de acuerdo al pH del agua. A pH mayores que 8.3 solo existe carbonatos y a pH menores que 4.1 solo existe dióxido de carbono.

✓ pH.

El pH es una propiedad del agua, no una impureza o contaminante. Tanto el agua pura como el agua contaminada tienen pH, el cual en muchos casos puede ser similar, por lo tanto el pH no es un indicador de pureza. El pH no es un equivalente de la alcalinidad, sino solo un indicador relativo de la misma. El pH del agua es realmente una medida de las cantidades relativas de iones H^+ y OH^- presentes en dicha muestra.

En general, se puede decir que el agua con un pH bajo (menor de 7.0) es más corrosiva que una que tiene un pH alto (mayor de 7.0). Sin embargo conforme aumenta el pH del agua, mayor es la tendencia para formar incrustaciones. Por lo tanto, un cambio de pH, ya sea para abajo o hacia arriba del pH recomendado para un sistema en particular, puede causar problemas. *(Francisco Martín, Wilfredo; López Bastida, Eduardo; & Monteagudo Yanes, José Pedro, 2007)*

1.6.1.1. Condensado.

El proceso de condensación es un cambio de fase de una sustancia del estado gaseoso (vapor) al estado líquido, suele tener lugar cuando el gas es enfriado hasta su punto de rocío. El líquido obtenido recibe el nombre de condensado. En la industria el condensado es un producto secundario de la transferencia de calor en un sistema de vapor. Se forma en el sistema de distribución debido a la inevitable existencia de radiación. También se forma en equipos de calentamiento y de proceso debido a la transferencia de calor del vapor a la sustancia que se desea calentar. Una vez que el vapor se condensa al haber soltado todo su valioso calor latente, el condensado caliente se debe de remover inmediatamente. El condensado todavía es agua caliente con valor energético.

El paso de gas a líquido depende, entre otros factores, de la presión y de la temperatura, generalmente se produce a presiones cercanas a la ambiental. Cuando se usa una sobre presión elevada para forzar esta transición, el proceso se denomina licuefacción. La condensación, a una temperatura dada, conlleva una liberación de energía, así el estado líquido es más favorable desde el punto de

vista energético. El equipo industrial o de laboratorio necesario para realizar este proceso de manera artificial se llama condensador. (Colectivo de autores, 1998)

Tabla 2- Normas de condensado

Condensado	Dt	0.0 meq/l
	AT	0.8 meq/l
	Cloruros	≤ 10 mg/l
	Conductividad	< 100 μS/cm
	pH	7.5-9.0
	Hierro	≤ 0.5 mg/l

1.6.1.2. Agua Químicamente Tratada.

Los métodos de tratamiento en los cuales la eliminación o conversión de los contaminantes con la adición de productos químicos gracias al desarrollo de ciertas reacciones químicas se conocen con el nombre de procesos químicos unitarios, entre los cuales se puede encontrar la precipitación química, desoxigenación química, intercambio iónico, electrodiálisis y osmosis inversa.

✓ Suavización precipitación.

La suavización por precipitación consiste en la eliminación de los cationes formadores de incrustaciones por medio de la adición de reactivos químicos como hidróxido de cal y de sodio, carbonato de sodio y fosfatos, cuyos aniones forman sales insolubles con los cationes de calcio y magnesio. Estas sales son: carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, fosfato de calcio y fosfato de magnesio, las cuales son eliminados en los filtros y en las extracciones de los equipos. Estos métodos por precipitación tienen baja eficiencia no mayor del 70 %, por lo cual se usa combinado con otros métodos. (Colectivo de autores, 2005)

Tabla 3- Normas de agua Químicamente Tratada

Agua de Alimentar	Cloruros	≤ 50mg/l
	Conductividad	Reportar(μS/cm)
	pH	7-8
	AT	Reportar (meq/l)
	Oxígeno (O ₂)	30 ppb
	Dt	≤ 0.02 meq/l

1.6.1.3. Aguas agrias.

Las aguas agrias son las aguas gastadas de los procesos, provienen del vapor de despojamiento, del agua contenida en el crudo, del vapor usado en los eyectores, tambores y válvulas (para evitar taponamiento), y del vapor de velocidad en los hornos; y contiene fenoles y sulfuro de hidrógeno. Esta es tratada para ser reutilizada o enviada a la unidad de tratamiento de efluentes. Esta agua tiene alto contenido en H₂S y NH₃. Una vez recolectada, es sometida a efecto de despojamiento para ser tratada. En el mejorador existen tres trenes de tratamiento de agua, donde es procesada en forma separada el agua fenólica de la no-fenólica. Los gases del proceso provenientes de aguas agrias y de la unidad de regeneración de aminas son enviados a la unidad de recuperación de azufre, donde el H₂S es transformado a azufre líquido por medio del proceso Claus, y el NH₃ es destruido térmicamente. *(Lluch Urpí, José, 2007)*

1.6.3. Cantidad de Agua.

La cantidad de agua a ser inyectada está dictada por los siguientes criterios:

- a. Produciendo una concentración de NH₄HS aceptable en el separador de agua.
- b. Permitiendo que el agua libre sea suficiente en exceso en el punto de inyección (es decir, existe una fase acuosa aguas abajo del punto de inyección).

El flujo de agua debe ser del 2 al 9% del inyector de la planta más un exceso.

1.7. Forma de inyectar el Agua de lavado.

El agua de lavado se debe inyectar, si se requiere, en cantidad suficiente para bajar las concentraciones de la sal disuelta de NH_4HS y NH_4Cl hasta el nivel deseado y arrastrar el HCl a partir de la fase de vapor en la fase de agua. La calidad del agua es importante para no contribuir al potencial de corrosión.

1.7.1. Inyección intermitente o continua del Agua de lavado. Monitoreo.

El agua de lavado puede ser inyectada sólo de forma intermitente en algunas unidades en lugar de la forma continua. La inyección de agua de lavado intermitente puede ser aceptable para los servicios menos severos donde sólo es necesario la retirada periódica de sales. La inyección continua normalmente se requiere en las unidades con severidad alta donde la deposición de sal limitaría operaciones de la unidad a través de las incrustaciones y la corrosión.

Las sales deben ser completamente lavadas para evitar la corrosión severa que podría ocurrir si solamente son mojadas o mal lavadas. Esto es especialmente aguas arriba del punto de rocío del agua donde las sales normalmente estarían secas y no corrosivas como en los compresores, pero que por ser higroscópicas forman y activan procesos corrosivos.

Cada unidad debe desarrollar un procedimiento de inyección de agua de lavado que especifica la cantidad, la duración y las pruebas. Las pruebas deben confirmar que la inyección elimina por completo los cloruros de los equipos de proceso y las tuberías. Esto se logra a menudo mostrando que los niveles de cloruro en el agua de lavado son iguales a los del separador de agua a través de mediciones directas o por conductividad. Después de la inyección, el sistema de agua de lavado debe ser aislado de manera efectiva en el proceso para evitar fugas de agua a otros sistemas de agua en las plantas de tratamiento de residuales.

1.7.2. Esquemas de lavado en procesos de refinación.

Los sistemas de inyección de agua de lavado se configuran, ya sea con uno o múltiples puntos de inyección. La decisión de utilizar un único o múltiples puntos a menudo depende de la configuración de la tubería de entrada.

Para los sistemas desequilibrados, no simétricos, existen múltiples puntos de inyección, que pueden asegurar que el agua se está distribuyendo en cada una de las corrientes de entrada. Múltiples puntos de inyección tienden a estar en la línea de entrada de cada boquilla de entrada (un enfriador de aire puede tener múltiples entradas). Sin embargo, la fiabilidad con múltiples puntos de inyección puede ser pobre, ya que pequeños ramales son más propensos a ser tapados con mayor facilidad.

El tiempo de contacto para la eliminación de los cloruros de la fase de vapor también es limitado, mientras que el punto de inyección único es generalmente mucho más aguas arriba y permite un mayor tiempo de contacto.

Para sistemas equilibrados, simétricos, un único punto de inyección puede ser utilizado ya que el agua se distribuya por igual tanto a través del sistema y el agua tendrá más tiempo de contacto con la fase de vapor. Sin embargo, algunos usuarios optan un sistema de inyección múltiple para sistemas equilibrados. Otra opción es un sistema de inyección de un solo punto y múltiple combinado.

Las velocidades de flujo del agua a cada punto de inyección deben ser suficientes para que el agua líquida al menos el 25 % permanezca después de la inyección. Para un sistema desequilibrado, puede ser difícil para evaluar el flujo del proceso a través de cada punto de entrada y por lo tanto más difícil de determinar la cantidad de agua necesaria en cada punto de inyección. El material de construcción de las tuberías y de los enfriadores de aire también podría influir en la selección ya que los materiales de aleación son generalmente más tolerantes de la distribución de agua de mala calidad cuando se considera corrosión por NH_4HS .

Capítulo I: Análisis Bibliográfico

Es recomendado la implementación en los puntos de inyección las de púas de inyección o boquillas de pulverización para la inyección de agua en la corriente de proceso ya sea co-corriente o en contracorriente. El diseño debe asegurar que se consiga un buen contacto con la corriente de vapor del proceso y se evita el choque directo sobre la pared de la tubería.

Los sistemas de inyección de agua de lavado intermitentes deben tener un cierre positivo del agua cuando no esté en uso. Una pequeña cantidad de agua que se escapa puede producir altas tasas de corrosión. El cierre total se realiza generalmente mediante doble bloqueo y válvulas de purga. Si el agua de lavado se usa rara vez, se recomienda la instalación de una válvula de corte.

(API 932-B, 2004)

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel.

2.1. Refinería de petróleo Camilo Cienfuegos. Caracterización general.

2.1.1. Reseña histórica.

Desde los primeros años de la revolución (1962), Cienfuegos, por su ubicación en el centro sur del país, su gran bahía de bolsa y por otras características geográficas se concibió como una de las zonas industriales a desarrollar en el país, lo cual se fue consolidando con el tiempo. Existía en el país déficit de productos refinados, los cuáles se importaban para suplir la demanda nacional. La industria petroquímica había alcanzado un alto auge a nivel mundial, lo cual representaba una fuente potencial de productos importantes para el desarrollo del país.

En el marco de los convenios existentes entre Cuba y la Unión Soviética en los años 70 se pactó la construcción de la refinería de petróleo de Cienfuegos, para lo cual la unión Soviética ejecutaría el diseño de la misma, así como la fabricación de sus equipos y componentes. Para la construcción, montaje y puesta en marcha se contaría además con la asistencia técnica soviética. La refinería fue diseñada para procesar 65 000 barriles/día de crudo "Soviet Export Blend"; y ocupa un área de 380 hectáreas, de ellas 110 para ampliaciones futuras.

2.1.2. Inicios y operación.

Los trabajos de ajuste y puesta en marcha del complejo mínimo de arranque se inician desde el año 1988 y llegan a consolidarse en el verano del año 1990, con la entrada en funcionamiento de la subestación eléctrica principal, la casa de compresores de aire, los sistemas de agua de enfriamiento, la planta de generación de vapor y la planta de tratamiento de residuales; y sucesivamente a partir del año 1991 la Unidad de Destilación Atmosférica, la Unidad de Fraccionamiento de Gases en el año 1992 y la Unidad de Reformación Catalítica

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

en el año 1993. El resto de las unidades no terminó su etapa de puesta en marcha. Todos los trabajos de ajuste y puesta en marcha se realizan sin la asistencia técnica soviética, pues ésta es retirada del país en el año 1990.

El 22 de Mayo de 1992, mediante la Resolución 690/1992 de la Comisión Nacional del Sistema de Dirección de la Economía, se legitimiza a la Refinería de Cienfuegos como EMPRESA. A partir del 2 de Julio de 1993, a petición de los trabajadores, la Refinería de Cienfuegos lleva el nombre de Camilo Cienfuegos.

2.1.3. Reactivación.

A partir de los acuerdos alcanzados mediante la Alternativa Bolivariana para las Américas (ALBA) se decide la reactivación de la refinería. El 21 de diciembre de 2007 se pone en marcha la Refinería “Camilo Cienfuegos” convirtiéndose en el pilar principal del desarrollo petroquímico del País. El acto de inauguración, fue presidido por el General de Ejército Raúl Castro Ruz, Primer Vicepresidente de los Consejos de Estado y de Ministros, junto al Presidente de Venezuela, Hugo Rafael Chávez Frías, éste acto coincidió además con la clausura de la IV Cumbre de PetroCaribe.

En el año 2010, por acuerdo del Consejo de Estado, PDVCUPET, S.A cambia de nombre y de alcance, convirtiéndose en CUVENPETROL, S.A, cuyo objeto social además de la Refinación de Petróleo, se le adiciona la función de acometer los grandes proyectos de inversión del sector del petróleo y el gas en la República de Cuba, en esta nueva situación, la Refinería Camilo Cienfuegos pasa a ser una unidad de negocios de CUVENPETROL, S.A.

2.1.3. Instalaciones o plantas.

Fueron reactivadas tres plantas de proceso de tecnología Rusa, Sección 100 (Destilación Atmosférica), Sección 400 (Fraccionamiento de Gases), Sección 200 (Reformación Catalítica). En aras de buscar mayor rendimiento, elevar la producción y calidad del diesel, se decide reactivar y poner en servicio la Sección 300-1 (Hidrofinación de diesel).

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

La reactivación del hidrofinador de Diesel en los primeros momentos se estimaba que sería una solución momentánea que daba respuesta a las exigencias del Sistema Energético Nacional. En estos momentos se han ampliado las perspectivas con esta planta dado el proceso inversionista que se lleva a cabo.

Esta sección está destinada a la hidrorrefinación de combustible diesel con un rendimiento de materia prima al año (670 000 ton/año). El proceso tiene como objetivo obtener un diesel con un contenido de azufre hasta 0.2 % en masa a partir de fracción 180-350 °C obtenida de la mezcla de crudos Mesa- Merey.

Con el fin de minimizar los costes en la reactivación de esta sección se decide eliminar momentáneamente determinados equipos (T-303, T-304 y T-305), dejando de tratar un flujo de gas hidrocarbonado con un alto contenido de Sulfuro de Hidrógeno.

Producto la agresividad que traería consigo la utilización de este gas en el sistema se recomienda la reactivación de los absorbedores T-303 y 304, lográndose así incorporar al sistema gas combustible desulfurado con las características necesaria para el consumo de la planta.

2.1.4. Objeto social, Misión y Visión.

Objetivos

- ✓ Compromiso de alta dirección.
- ✓ Consolidación de Imagen Corporativa
- ✓ Sistema de información orientada a los procesos

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

Misión

Operar de forma segura y competitiva un sistema de refinación y suministro de derivados de petróleo y gas, para el mercado nacional e internacional, con un capital humano comprometido y competente, alta responsabilidad social y ambiental, contribuyendo al desarrollo de los países del ALBA.

Visión

Ser una empresa de clase mundial en el campo de la refinación de hidrocarburos y el suministro de gas, reconocida por su alto compromiso ambiental y su contribución al desarrollo sustentable de nuestros pueblos.

2.2. Descripción del flujo tecnológico.

La sección 300 está destinada para hidrot ratamiento de la fracción 180-350 °C, con el fin de obtener el combustible Diesel con un contenido de azufre del 0,2 % (por peso).

La materia prima (fracción 180-350 °C) llega del parque o directamente de la sección 100 al tambor de materia prima D-01-301, desde donde y a través del filtro 1,2 V-01-301 pasa a la succión de la bomba de materia prima P-01-301 (P-01-301R) y luego se mezcla con el gas recirculante rico en hidrógeno alimentado por el compresor de pistón C-01-301 (C-01-301R).

La mezcla de materia prima con gas se calienta en los intercambiadores de calor 1,2,3-E-01-301 por el flujo caliente de una mezcla de productos con gas hasta una temperatura de 300-350 °C, después sigue calentándose en el horno tubular F-01-301 a la temperatura de 360- 400 °C y pasa al reactor R-01-301.

En el reactor tendrá lugar una hidrogenación de los compuestos sulfurosos contenidos en la materia prima con formación del ácido sulfhídrico, así como un hidrocracking parcial con formación del gas hidrocarbónico y fracciones livianas de gasolina.

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

La mezcla de productos con gas al salir del reactor R-01-301 entrega su calor en los intercambiadores de calor 1,2,3 E-01-301, luego se enfría en el enfriador de aire 1,2 A-01-301 y en el enfriador de agua E-01-303 hasta la temperatura de 45 °C, seguidamente pasa al separador de alta presión B-01-301, donde se separan el hidrogenado inestable y el gas circulante rico en hidrógeno. A través del separador B-01-301 se descarga también el agua de lavado de los enfriadores por aire 1,2 A-01-301, que se lavan con agua químicamente depurada, con lo que se previene la deposición de sales amoniacales en los tubos.

El gas circulante impuro rico en hidrógeno se envía del separador B-01-301 a la torre de absorción T-01-302 para limpiarlo de H₂S con una solución de metil-dietanolamina (MDEA) al 40 % alimentada a la parte superior de la torre de absorción con ayuda de la bomba P-01-304 (P-01-304R). El gas circulante purificado se envía a través del separador B-01-303 para el compresor C-01-301 (C-01-301R) y luego se mezcla con materia prima.

Para mantener la concentración de hidrógeno en el gas recirculante a un nivel del 65 % volumétrico, como mínimo, el gas fresco rico en hidrógeno se alimentará continuamente de la sección 200 para la entrada del compresor C-01-301 (C-01-301R).

El hidrogenado inestable pasa del separador de alta presión B-01-301 al separador de baja presión B-01-302, donde al bajar la presión hasta 8 kgf/cm² se desprende una parte del gas disuelto (gas hidrocarbúrico).

El gas hidrocarbúrico se envía del separador B-01-302 a la torre de absorción T-01-303 para la depuración de H₂S con una solución MDEA al 40 %. La solución de amina se suministra al absorbedor T-01-303 por la bomba P-01-305 (P-01-305R), desde el tambor D-01-302, el gas purificado pasa a la red de gas combustible.

El hidrogenado inestable del separador de baja presión B-01-302, bajo la presión de 8 kgf/cm² se envía a los intercambiadores 1,2,3,4 E-01-302, en los cuales se calienta hasta 220-250 por el calor del combustible estable y luego se

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

suministra a la torre de estabilización T-01-301, donde de él se separan el gas hidrocarbúrico y gasolina.

El régimen de temperatura se mantiene en la torre, circulando su producto inferior a través del intercambiador E-01-312 calentada por una mezcla de productos con gas procedente del reactor R-01-302.

La fracción estable hidrotratada 180-350 °C de la parte inferior de la torre de estabilización con ayuda de la bomba P-01-302 (P-01-302R), va al horno F-01-302, donde se calienta hasta una temperatura de 330 -350 °C y se retorna a la torre para mantener el régimen de temperatura, el exceso del combustible diesel estable se evacúa de la instalación a través de los intercambiadores de calor 1,2,3,4 E-01-302 y del enfriador de aire A-01-302 con la temperatura de 55 °C en la salida.

Los vapores de gasolina y el gas hidrocarbónico se sacan de la parte superior de la torre de estabilización T-01-301 y se envían al condensador – enfriador de aire 1,2 A-01-303, donde los mismos se condensan y se enfrían hasta 60 °C y después siguen enfriándose en el enfriador de agua E-01-305 hasta 45 °C.

Para evitar la corrosión con H₂S una solución de inhibidor fílmico al 5% será alimentada a la entrada al enfriador de aire 1,2A-01-301 con ayuda de la bomba dosificadora P-01-310 desde el tanque D-01-304.

Los productos enfriados del enfriador de agua E-01-305 pasan al separador B-01-305, donde se separa el gas hidrocarbúrico, el agua y la gasolina. Parte de la gasolina se toma del separador por la bomba P-01-303 (P-01-303R), y se suministra como refluo a la parte superior de la torre T-01-301. El gas hidrocarbúrico se envía a la torre de absorción T-01-304 para separar H₂S con una solución MDEA al 40 % alimentada a la parte superior de la torre de absorción con ayuda de la bomba P-01-305 (P-01-305R) desde el D-01-302. A la torre T-01-304 se suministra también el gas hidrocarbúrico desde el separador B-306.

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

Para suprimir la corrosión por hidrógeno sulfurado en la torre T-01-301 se alimenta la solución de inhibidor de corrosión con las bombas P-01-308, P-01-309 desde el tanque D-01-304.

La gasolina del separador B-01-305 en exceso, conjuntamente con la que es separada en el tambor B-01-303 van a la descarga de la bomba P-01-303 y enviados a la destiladora por su alto punto final de ebullición.

El ácido sulfhídrico acuoso del separador B-01-305 con ayuda de la bomba P-01-307 se envía a la línea de agua sulfhídrica para tratamiento en la planta de tratamientos residuales (PTR).

La solución de metil-dietanolamina saturada en las torres de absorción (amina rica) T-302 y T-303, se envía bajo su propia presión al separador de solución MDEA saturada B-01-306 y la solución MDEA saturada de la torre de absorción T-01-304 se bombea al mismo separador con ayuda de la bomba P-01-306 (P-01-306R).

En el separador B-01-306 se efectúa la separación entre la gasolina y la solución de aminas, desprendiéndose el gas hidrocarbúrico y la solución de amina rica que es enviada por la propia presión del tambor separador B-01-306 hacia la planta regeneradora de aminas en el título 02.

Diagrama de flujo S-300-1 (Ver Anexo 4)

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

2.2.1. Situación de la planta por lazos.

2.2.1.1. Lazo # 3.

Separación del gas hidrogenado (Parte líquida).

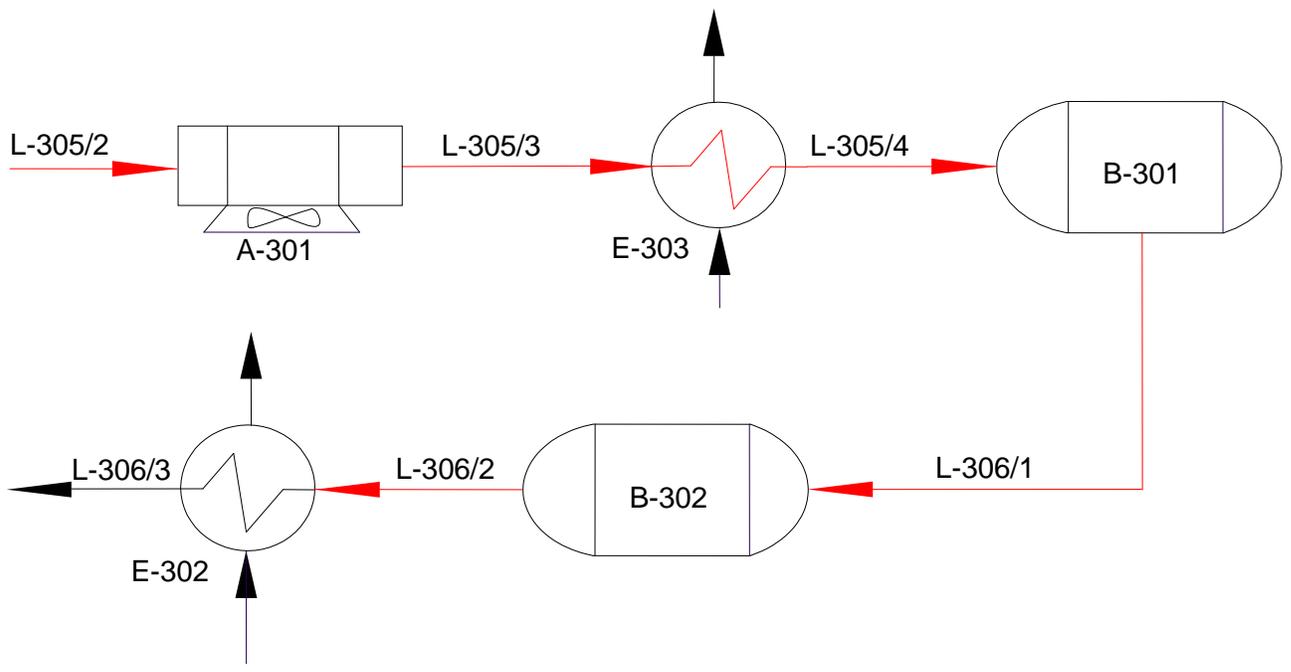


Tabla 4- Información de equipos estáticos y líneas del lazo.

Líneas y Equipos	Producto	T. Trabajo °C	P. Trabajo Kg/cm ²	Material(GOST)	Material(ANSI)
L-305/2	Mezcla de gas y producto	145	36 a 49	Ac-20	A-106
A-301	Mezcla de gas y producto	145	35 a 40	X5M+aleta Al	T-5+ aleta Al
L-305/3	Mezcla de gas y producto	55	35 a 40	Ac-20	A-106
E-303(coraza)	Mezcla de gas y producto	55	35 a 40	Ac-20	A-106
L-305/4	Mezcla de gas y producto	40	34,5 a 40	Ac-20	A-106
B-301	Separador de producto	40	40	09G2C	A-516Gr70
L-306/1	Producto hidrogenado	40	34 a 40	Ac-20	A-106
B-302	Separador de producto	40	9 a 11	09G2C	A-516Gr70
L-306/2	Producto hidrogenado	40	8 a 11	Ac-20	A-106

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

✓ **Corrosión por bisulfuro de amonio.**

Es una corrosión muy agresiva que ocurre en las líneas que salen del reactor de hidrot ratamiento y unidades que manejan aguas ácidas alcalinas. La mayoría de las fallas han ocurrido en los sistemas de efluentes del reactor de hidrot ratamiento debido a corrosión localizada. El acero al carbono es el menos resistente, también afecta aceros de baja aleación dependiendo de la velocidad de la corriente y la concentración de bisulfuro de amonio. Las sales de NH_4HS se precipitan en las corrientes cuando la temperatura cae por debajo de 49 – 66 °C.

En este lazo se trabaja a una temperatura por debajo de 66 °C a partir del condensador enfriado por aire A-301. La velocidad de la corriente es de 1,6 m/s cuando se trabaja con un inyector de 60 m³/h, la cual favorece la deposición de las sales. Cuando se trabaja con un inyector de 100 m³/h, la velocidad de la corriente es de 3,6 m/s.

✓ **Corrosión por cloruro de amonio.**

Por la naturaleza del proceso de hidrot ratamiento existen en la corriente NH_3 , HCl , sales de amina y agua; en este lazo de enfriamiento (condensación) la temperatura va desde 170 a 40 °C.

En las condiciones operacionales actuales se han presentado gran cantidad de sales que han sido arrastradas hasta los compresores, en análisis realizados por el CEINPET (Centro de Investigaciones del Petróleo) a una muestra tomada en las válvulas de entrada de los compresores, se evidenció la presencia de NH_4Cl y otros elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, azufre, cloro, calcio, hierro y cobre.

El gas hidrogenado que se suministra al Hidrofinador de Diesel proviene de la Unidad de reformación catalítica Sección 200, cuyo catalizador se activa a base de cloro, por lo que éste gas hidrogenado trae iones cloro.

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

El agua para el lavado prevista en el proyecto ruso es el agua químicamente tratada proveniente de la planta de tratamiento de agua en calderas, la cual contiene cloro.

✓ **Daño por H₂S húmedo.**

Para controlar esos daños se requiere controlar las condiciones medioambientales (pH, niveles de H₂S, contaminantes, temperatura), las propiedades de los materiales (la dureza, la micro estructura, fuerza) y el nivel de tensión tensor (aplicado o residual).

En este lazo analizamos solamente la parte líquida. Según las condiciones de operación que el mecanismo aplica, tenemos temperaturas entre 40 y 145 °C en fase líquida, hay presencia de H₂S en la corriente y se pueden alcanzar altos o bajos valores de pH. La dureza del material en este lazo es XXXHB, que está por debajo de 237 HB y en el cordón soldadura XXXHB, que está por debajo de 200 HB.

✓ **La erosión - erosión/corrosión.**

Es la pérdida de metal debida al impacto de partículas, lo que se agrava con el aumento de la agresividad del medio ambiente, ya que puede reducir la estabilidad de las películas de protección de la superficie y aumentar la susceptibilidad a la pérdida de metal. El metal puede ser removido de la superficie en forma de iones disueltos, o como productos de corrosión sólidos que son mecánicamente barridos de la superficie del metal. Este mecanismo se controla manteniendo la velocidad del fluido por debajo de los 6 m/s. Todas las velocidades del lazo son inferiores, por lo que este mecanismo no aplica.

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

2.2.1.2. LAZO # 4.

Separación del gas hidrocarbúrico y gasolina y obtención de diesel estable.

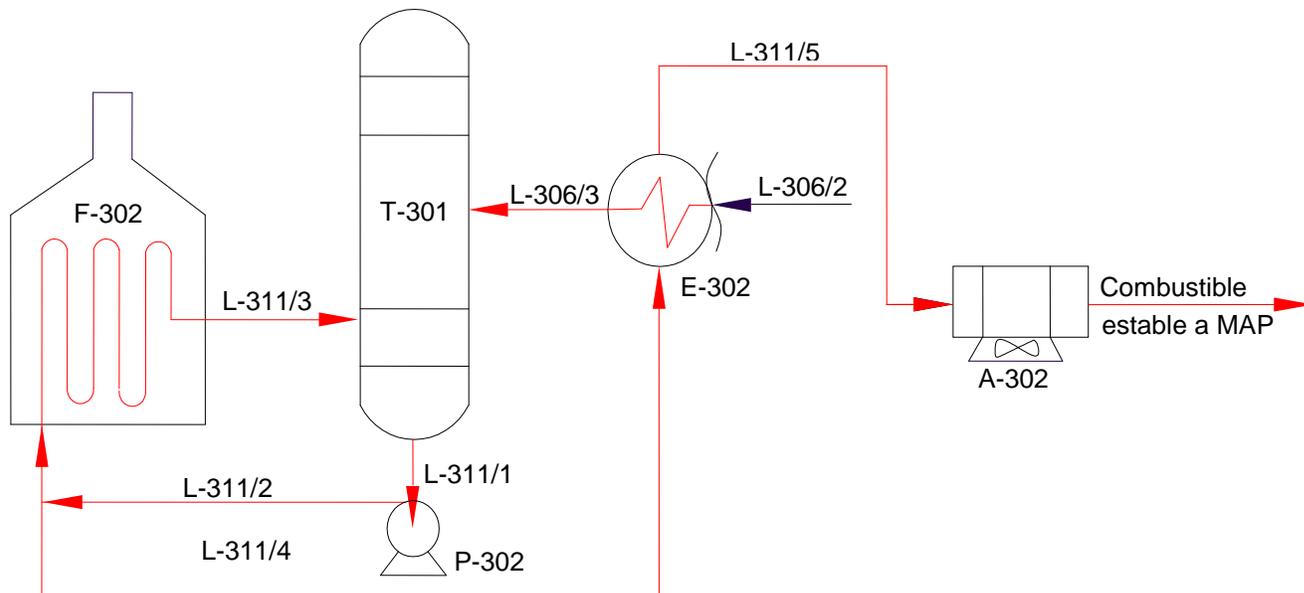


Tabla 5- Información de equipos estáticos y líneas del lazo.

Líneas y Equipos	Producto	T. Trabajo °C	P. Trabajo Kg/cm ²	Material(GOST)	Material(ANSI)
E-302(tubos)	Producto hidrogenado	45 a 220	12	15X5M	T-5
L-306/3	Producto hidrogenado	220 a 250	4 a 11	Ac-20	A-106
T-301	Estabilizadora de diesel hidrofinado	150 a 276	5	BCT3CP+08X13	A-283GrC+T-410S
L-311/1	Combustible estable fracción 180 - 350	275 a 300	1,3 a 5	Ac-20	A-106
L-311/2	Combustible estable fracción 180 - 351	275 a 300	8 a 20	Ac-20	A-106
F-302	Combustible estable fracción 180 - 351	290 a 330	20	15X5M	P-5
L-311/3	Combustible estable fracción 180 - 352	340 a 350	2 a 20	Ac-20	A-106
L-311/4	Combustible estable	275 a 300	13.7 a 20	Ac-20	A-106

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

Líneas y	Producto	T.	P.	Material(GOST)	Material(ANSI)
	fracción 180 - 353				
E-302(coraza)	Combustible estable fracción 180 - 353	276 a 97	21	16XM+12X18H10T	A-192+TP-321
L-311/5	Combustible estable fracción 180 - 354	98 a 115	9 a 20	Ac-20	A-106
A-302	Combustible estable fracción 180 - 350	98 a 55	13.4	Ac-10, aleta aluminio	A-161

✓ Corrosión por cloruro de amonio.

La corrosión aumenta con la temperatura y todos los aceros son susceptibles a este mecanismo. En este lazo tenemos altas temperaturas como factor crítico, pero no debe haber presencia de agua en todo el lazo. Solo sería posible alcanzar el punto de rocío de agua a partir del E-302. Este mecanismo aplica en este lazo ya que tenemos NH₃, HCl, agua, sales de amina y se trabaja a un régimen de altas temperaturas.

✓ Daños por H₂S húmedo.

Este mecanismo se produce bajo condiciones ambientales de humedad, con la presencia de H₂S y a temperaturas desde la ambiente hasta 150 °C o superior. Desde la arrancada en marzo del 2012 hasta noviembre, se demostró la presencia de H₂S en el fondo de la torre T-301, lo que obligó a aumentar las temperaturas hasta 297 °C, durante esta etapa se obtenía corrosión en la corriente de diesel estable; por lo que es aplicable a partir del A-302.

2.2.1.3. LAZO # 5.

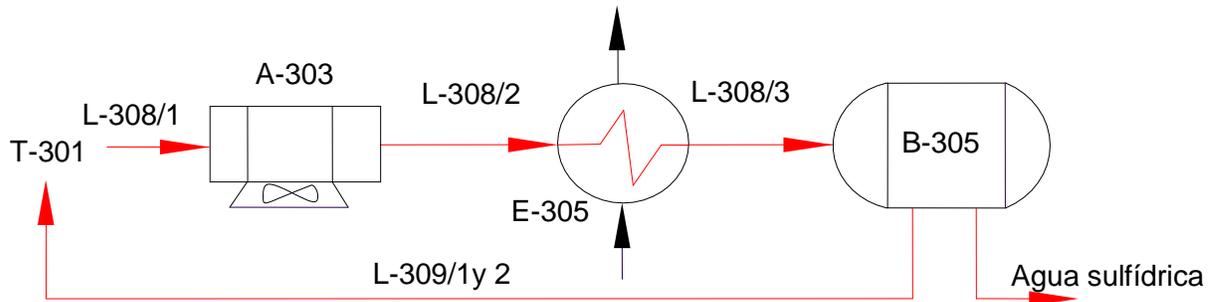


Tabla 6- Información de equipos estáticos y líneas del lazo.

Líneas y Equipos	Producto	T. Trabajo °C	P. Trabajo Kg/cm ²	Material(GOST)	Material(ANSI)
L-308/1	Vapores de la estabilizadora	150	1	Ac-20	A-106
A-303	Nafta ligera	150 a 60	12.5	latón, aleta aluminio	latón, aleta aluminio
L-308/2	Vapores de la estabilizadora	60	0,9	Ac-20	A-106
E-305(coraza)	Gasolina	70 a 45	1	12XM+08X18H10T	A-387Gr12+TP-321
L-308/3	Vapores de la estabilizadora	45	0,8	Ac-20	A-106
B-305	Separador de gasolina	45	1.5	BCT3CN5	A-283GrC
L-309/1	Gasolina no hidrofinada	45	0,8	Ac-20	A-106
L-309/2	Gasolina no hidrofinada	45	0,8	Ac-20	A-106

✓ **Corrosión por cloruro de amonio.**

Las sales de cloruro de amonio precipitan desde corrientes de altas temperaturas, a medida que se van enfriando, y en dependencia de la concentración de NH₃ y HCL, corroe las tuberías y equipos a temperaturas por

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

encima del punto de rocío del agua ($>149^{\circ}\text{C}$). Una pequeña cantidad de agua, en este tipo de corrosión es muy agresiva, (100 mpy ($> 2.5 \text{ mm/y}$)).

Las sales de cloruro de amonio y las sales de hidrocloruro de amina son altamente solubles en agua y altamente corrosivas. La corrosión aumenta con la temperatura. En el tramo desde la salida de la T-301 hasta el E-305 aplica este mecanismo.

✓ **Daños por H_2S húmedo (Agrietamiento/HIC/SOHIC/SSC).**

Los daños por H_2S húmedo en este lazo son aplicables. Según se establece en el punto 5.1.2.3 de API 571, este mecanismo de corrosión se activa entre la temperatura ambiente y 150°C , y además en superiores. En este lazo puede activarse ya que la temperatura oscila entre 45°C y 150°C .

Tanto los ambientes ácidos como alcalinos favorecen la difusión del hidrógeno. En nuestro caso el ambiente es ácido y está manifestado desde la T-301 al B-305, desde el B-301 a la T-302 y desde el B-302 a la T-303. Para que se facilite la difusión del hidrógeno debe existir agua en fase líquida y:

- Más de 50 ppmw de H_2S disuelto en agua. En nuestro caso el lugar más crítico es en el tambor B-305 y línea de salida de agua sulfhídrica.
- Presión parcial de H_2S superior a 0.0003 MPa (0.05 psi), en la fase gaseosa.
- Con el criterio del punto 2 positivo, y a) un acero con resistencia a la tensión por encima de 6327 kgf/cm^2 se incrementa la susceptibilidad a SSC; en nuestro lazo no aplica ya que tenemos acero A-106 Gr-B y Ac-20, con resistencia a la tensión similar y de aproximadamente 4218 kgf/cm^2 . b) Aceros con dureza en la soldadura y/o zona de influencia térmica mayor de 237 HB.

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

2.3. Proceso de cálculos y estimaciones.

La concentración NH_4HS en el agua se puede obtener mediante el muestreo y las pruebas o determinado por el modelado de procesos apropiados con las consideraciones de equilibrios iónicos. Otros métodos pueden aproximarse a la concentración NH_4HS en el agua del separador. Generalmente, las nuevas unidades utilizan los valores estimados de nitrógeno de alimentación y desnitrificación. Para las unidades existentes, las estimaciones también se pueden hacer, pero se recomienda la verificación con el muestreo ya que las estimaciones pueden ser engañosas.

2.3.1. Temperaturas de deposición de NH_4HS y NH_4Cl .

Para usar el gráfico (Ver Anexo 5) para deposición de NH_4HS , el ingeniero debe calcular el término acción de masas para la sal NH_4HS que es el producto de la presión parcial de NH_3 y la presión parcial de H_2S en el efluente del reactor, o:

$$Kp = [\text{NH}_3 \text{ pp}] \times [\text{H}_2\text{S} \text{ pp}] \quad (\text{Ecuación 1})$$

La presión parcial de cada componente, i , se puede calcular mediante la adopción de los moles del componente en la fase de vapor, dividido por el total de moles en la fase de vapor, multiplicado por la presión absoluta (P) en el proceso.

$$Pp_i = (n_{i \text{ fase vapor}}) / (n_{\text{total fase vapor}}) \times P \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde n_i , es la fracción molar (en el vapor) del i ésimo componente.

El mismo procedimiento se puede utilizar para estimar la temperatura de deposición de NH_4Cl a partir del gráfico (Ver Anexo 6).

El rendimiento neto de NH_3 puede calcularse a partir del nivel de nitrógeno en la alimentación y el porcentaje de desnitrificación. Si el licenciante o proveedor del catalizador está involucrado, ellos normalmente suministran los rendimientos netos del reactor. Si la unidad está funcionando con un lavado con agua al efluente del reactor, el contenido de NH_3 en el efluente del reactor es básicamente la misma que la cantidad de NH_3 producido en el reactor.

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

Esto se debe esencialmente a que todo el NH_3 se absorbe en el agua y la fase líquida del hidrocarburo en el separador (s), y se retira del reactor. Sin embargo, si no hay agua de lavado, el contenido de NH_3 será considerablemente mayor, porque el NH_3 se recicla de nuevo al reactor con el gas de reciclo.

2.3.2. Concentración de NH_4HS en el separador de agua.

La siguiente fórmula se puede utilizar para estimar el % en peso de NH_4HS en el agua CHPS para todos los casos en los que no hay HHPS y el rendimiento neto de H_2S en el reactor es mayor que el rendimiento neto de NH_3 :

$$Wt\% \text{ NH}_4\text{HS en solución} = \frac{(MW \text{ NH}_4\text{HS}) \times Wf \times Fn \times Cn \times 100}{(MW \text{ N}) \times WWr \times 100 \times 100} \quad (\text{Ecuación 3})$$

La que se simplifica a:

$$Wt\% \text{ NH}_4\text{HS en solución} = 0.0364 \times Wf \times Fn \times Cn / WWr \quad (\text{Ecuación 4})$$

Dónde:

Wf = Caudal másico de alimentación de la unidad

Fn = % en peso de nitrógeno en la alimentación de la unidad

Cn = % en el reactor de desnitrificación (conversión neta de **nitrógeno**)

WWr = Caudal másico de inyección de agua de lavado

$MW \text{ NH}_4\text{HS}$ = Peso molecular del NH_4HS = 51

$MW \text{ N}$ = El peso molecular del nitrógeno = 14

Este cálculo supone que todo el NH_3 es absorbido como NH_4HS en el agua en las condiciones CHPS. Esto debería ser una suposición razonable, como datos de la planta y los resultados de la simulación indican que normalmente se disuelve 99 % + del NH_3 en el agua después del enfriamiento. El cálculo también asume que toda el agua disponible se ha condensado (esto es una suposición razonable, aunque una pequeña cantidad de agua permanece en las fases de vapor y de hidrocarburos).

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

Esta fórmula se puede reordenar para calcular la tasa de agua de lavado requerido para proporcionar una concentración NH_4HS dado.

2.4. Características del agua.

2.4.1. Cantidad de agua.

La norma API 932B página 13 acápite 6.7.2 plantea que el flujo de agua debe ser un 25 % en exceso del inyectado del agua el que se establece en un 5 % de la carga de la unidad, referenciado en el Manual de Hidrotratamiento de Axens, página 106, además se recomienda que debe ser ajustado por la práctica y experiencia en el proceso. El proyecto ruso establecía como parámetros los siguientes los que serían usados solo en periodos de mantenimiento, no concebía un lavado continuo ya que las características de la materia prima y del gas de reciclo eran otras, donde la presencia de cloruro de hidrógeno en el gas de reciclo era nulo.

- ✓ Flujo 0 a 6 m^3 /h de agua de lavado, recomendado máximo 6, normal 5 y mínimo 4 m^3 /h.
- ✓ Presión en la descarga 57 kgf/cm^2 .
- ✓ En la succión se alimentaba la P-01-304 de la línea de agua técnica con una presión de 4-9 kgf/cm^2 .
- ✓ El flujo recomendado por el proyecto es de 5 m^3 /h de agua.
- ✓ La velocidad típica máxima en los tubos es de 20 pie/s, es decir 6 m/s desde la entrada de la tubería hasta el intercambiador para evitar la erosión y el ataque de las deposiciones.

2.4.2. Agua químicamente tratada.

El agua inicialmente procede de la planta potabilizadora de Abreus con calidad de agua potable en la cantidad de 76 m^3 /h con $T = 20 - 30$ °C y $P = 0.6$ MPa (6 Kgf/cm^2) va a la planta de tratamiento, para obtener el agua muy ablandada (con la dureza total no más de 0,015 mg-equiv/Kg) luego pasan hacia los filtros de Na-cationita. El método de Na-cationita de ablandamiento del agua está basado en el

Capítulo II: Situación actual de la planta Hidrofinadora de Diesel

intercambio del catión Na^+ ubicado en forma móvil en la cationización por los cationes Ca^{++} y Mg^{++} . El agua muy ablandada (químicamente tratada) en la cantidad de $76 \text{ m}^3/\text{hr}$ con $T = 20 - 30^\circ\text{C}$ y $P =$ hasta 0.6 MPa (6 Kgf/cm^2) desde el filtro de Na-cationita de II etapa pasando por los intercambiadores de calor va al desaerador de agua. Una parte del agua químicamente tratada en la cantidad de $25 \text{ m}^3/\text{hr}$ con $T = 20 + 30^\circ\text{C}$ y $P = 0.35 \text{ MPa}$ (3.5 Kgf/cm^2) después del filtrarse va para los tanques de almacenamiento de agua tratada para el uso de las necesidades de las plantas tecnológicas de la Refinería y la otra parte va a la alimentación a la caldera para generar vapor.

2.5. Parámetros de la bomba de inyector de agua.

Como se ha venido expresando, para evitar y remover las sales presentes en el sistema se necesita un lavado permanente de agua que se inyecte a la entrada del enfriador por aire 1,2 A-01-301 y que son retiradas en el separador de alta presión y eliminadas totalmente en la torre de estabilización, por tanto es importante seleccionar una bomba para este fin, independiente de las bombas P-01-304.

Las bombas P-01-304 son las previstas en el diseño actual para la inyección de amina a la T-01-302 y la otra para el lavado. Para evitar toda esta situación se requiere adaptar o adquirir una bomba de alta presión de 50 kgf/cm^2 con un sistema de boquilla al final de línea, en el nudo de mezcla, que permita un caudal suficiente y una correcta distribución del agua.

Capítulo III: Análisis de los resultados.

3.1. Análisis realizados en el laboratorio.

Tabla 7- Resultados de los análisis realizados en el laboratorio.

Parámetro	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)	Cloruros (mg/l)	AT (mg/l)	DT (mg/l)	pH	NH3 (mg/l)	H2S (mg/l)
Agua Químicamente Tratada	600,42	41,88	199,12	2,12	8,16	-	-
Condensado	77,43	5,87	34,98	1,19	6,05	-	-
Agua sulfúrica sin lavado	365,0	2 500	-	-	8,94	120	576
Agua sulfúrica con lavado	306	980	-	-	8,56	143	544

Según los requisitos de la calidad del agua podemos ver que en la refinería el agua químicamente tratada (Ver Anexo 7) no cumple estas especificaciones por lo que se requerirá el agua a partir del condensado o la unión de ambas. Esto supone la preparación de este sistema, la recuperación del condensado, la revisión del bloque de condensado que hoy está subutilizado y la reactivación del mismo para estos fines.

3.2. Selección de la bomba.

Para el lavado es necesaria una bomba que satisfaga los siguientes requerimientos:

Requisitos de bomba

- Presión descarga 50 -60 kgf/cm², antes del A-01-301.
- Presión succión 0,5 -10 kgf/cm².
- Temperatura 40 °C max.
- Flujo 0-10 m³/h.

Teniendo en cuenta de los requisitos que debe cumplir la bomba destinada al sistema de agua de lavado de diesel en la S-300-1, se seleccionó la bomba

Capítulo III: Análisis de los resultados

modelo: HPC-65/ 35-500-1B-COP con código: P-01-321 de la Sección 2PT de Hidrofinación de combustible debido a que las características de diseño de la misma satisface los requerimientos tecnológicos solicitados, además por su buen estado técnico y disponibilidad ya que la planta donde se encuentra esta bomba nunca trabajó, ni tampoco se reactivó para su uso. Esta bomba fue diseñada para bombear la Fracción 120 - 230 a una temperatura de 50 °C, presión de succión 6,6 kg/cm², presión de descarga de 63,6 kg/cm² y caudal de 27,5 m³/h.

Tabla 8- Información técnica de la bomba.

Código	Función	Producto	T °C	P suc (Atm)	P des (Atm)	Q m ³ /h	Vol T
P-01-321	Bomba de inyector	Agua de lavado	40	5	63.6	27,5	440

Dada la compleja situación con las inversiones se decidió usar esta bomba que su inconveniente es disponer de un alto flujo el que se corrigió con la inserción de una línea de recirculación de agua al tanque. El trabajo recomienda que de ser posible se adquiriera una bomba de pistón para bajos flujos y alta presión.

3.3. Cálculos realizados.

Tabla 8- Datos de proceso de HDT.

Composición de las corrientes					
Componentes	Inyector	Salida de R-301	Gas de Reciclo	Salida del B-301	kg/h
					kmol/h
S	921	171	-	171	
	29.08	5.34	-	5.34	
H ₂ S	-	796	666	130	
	-	21.47	19.5	3.82	
H ₂	-	1 943	1 947	76	
	-	971.5	958.5	13	
Fr 180 - 350	82 829	81 371	10	81 361	
	352.62	378.02	0.05	377.96	
N ₂	2.94	2.52	-	-	2.52
	0.21	0.18	-	-	0.18
Cl	0.0068	-	0.0068	-	

Capítulo III: Análisis de los resultados

	0.00019	-	0.00019	-	
Corriente total	83 750	96 759	11 845	84 901	81 532
	381.71	1 885.45	1 474.88	470.76	383

$$P_{M_{HCl}} = 36.45 \quad P_{M_{Cl}} = 35.45 \quad P_{M_{H_2}} = 1.0 \quad P_{M_{N_2}} = 14 \quad P_{M_{H_2S}} = 37.07$$

$$P_{M_{NH_4Cl}} = 53.46 \quad Pp_{H_2S} = 0.25499 \frac{kgf}{cm^2}$$

La concentración inicial de Cl es 0.5 ppm.

La concentración inicial de N₂ es 500 ppm.

La concentración final de N₂ es 470 ppm.

3.3.1. Cálculo de la temperatura de deposición de las sales de NH₄HS.

$$Kp \text{ (constante de disociación)} = (Pp_{NH_3}) * (Pp_{H_2S})$$

$$\frac{kg/h}{PM_{H_2S}} = \frac{kmol}{h_{H_2S}} = \frac{796}{37.07} = 21.47 \frac{kmol}{h_{H_2S}}$$

Pp_{H₂S} – Presión parcial de H₂S en el sistema

$$Pp_{H_2S} = (n_{H_2S \text{ fase vapor}}) / (n_{total \text{ fase vapor}}) * P$$

$$Pp_{H_2S} = \left(21.47 \frac{kmol}{h_{H_2S}} \right) / \left(1885 \frac{kmol}{h_{total}} \right) * 30$$

$$Pp_{H_2S} = 0.341662 \frac{kgf}{cm^2}$$

$$Kp_{NH_4HS} = (Pp_{H_2S}) * (Pp_{NH_3})$$

$$Kp_{NH_4HS} = \left(0.341662 \frac{kgf}{cm^2} \right) * \left(0.25499 \frac{kgf}{cm^2} \right) = 0.087 \frac{kgf}{cm^2}$$

El NH₄HS tiene una temperatura de deposición por debajo de 21 °C según los resultados de este cálculo utilizando la gráfica (Ver anexo 5). Si bien en los

Capítulo III: Análisis de los resultados

ensayos realizados por el CEINPET no arrojo presencia de bisulfuro de amonio donde las temperaturas en la succión del compresor son aproximadamente de 30 - 37 °C lo más razonable es esperar que la técnica analítica empleada en la refinería para determinar N₂ en el Diesel no fue exacta, pudiéndose esperar concentraciones de N₂ mayores a 500 ppm y esperar la posibilidad de la formación de NH₄HS si se emplean en un futuro hidrocarburos sintéticos que incluyen productos fuera de especificación con altos niveles de N₂.

3.3.2. Cálculo de la temperatura de deposición de las sales de NH₄Cl.

$$0.5 \text{ ppm}_{Cl} = 0.00005 \%_{molar} = 0.0000005$$

$$\frac{X_{\frac{kmol}{h}}_{Cl}}{381.71 \frac{kmol}{h}_{total \text{ inyectado}}} = 0.0000005 \frac{kmol}{h}_{Cl} = 0.00019$$

$$0.00019 \frac{kmol}{h}_{Cl} * 35.45 = 0.0068 \frac{kg}{h}_{Cl}$$

$$Pp_{Cl} = (n_{Cl \text{ fase vapor}})/(n_{total \text{ fase vapor}}) * P$$

$$Pp_{Cl} = \left(0.00019 \frac{kmol}{h}_{Cl}\right) / \left(1885 \frac{kmol}{h}_{total}\right) * 30 \frac{kgf}{cm^2} = 0.000003 \frac{kgf}{cm^2}$$

$$Pp_{H_2} = (n_{H_2 \text{ fase vapor}})/(n_{total \text{ fase vapor}}) * P$$

$$Pp_{H_2} = \left(958.5 \frac{kmol}{h}_{H_2}\right) / \left(1474 \frac{kmol}{h}_{total}\right) * 30 \frac{kgf}{cm^2} = 19.47 \frac{kgf}{cm^2}$$

$$Pp_{HCl} = (Pp_{H_2}) * (Pp_{Cl}) = \left(19.47 \frac{kgf}{cm^2}\right) * \left(0.000003 \frac{kgf}{cm^2}\right)$$

$$Pp_{HCl} = 0.00005841 = 5.841 * 10^{-5}$$

$$Kp_{NH_4Cl} = (Pp_{HCl}) * (Pp_{NH_3}) = (5.841 * 10^{-5}) * (0,25499)$$

$$Kp_{NH_4Cl} = 0,00001489 = 1,489 * 10^{-5} \frac{kgf}{cm^2}$$

Capítulo III: Análisis de los resultados

Según la gráfica (Ver anexo 6) la deposición de NH_4Cl se forma por debajo de $112\text{ }^\circ\text{C}$, lo que evidencia que a la salida del E-301 donde las temperaturas están justo por debajo de $145\text{ }^\circ\text{C}$, al alcanzarse como mínimo $90\text{ }^\circ\text{C}$ pueden depositarse estas sales hasta dentro del propio intercambiador E-301, por lo que debe evaluarse la operación con bajos perfiles de temperatura a ($336\text{ }^\circ\text{C}$) que propicia la deposición preferiblemente en el A-301, E-303 y de no lavar con agua va en la fase de vapor hasta el compresor, obstruyendo las áreas de transferencia hasta paralizar las válvulas de succión del C-301.

3.3.3. Determinación de la concentración de NH_4Cl en el separador de agua B-301.

$$\text{NH}_4\text{Cl Wt}\% = \frac{(MW_{\text{NH}_4\text{Cl}}) \times Wf \times Fn \times Cn \times 100}{(MW_N) \times WWr \times 100 \times 100}$$

Dónde: $Wf=96\text{ t/h}$ $Fn=0.05$ $Cn=0.16$ $WWr=5\text{ t/h}$ $MW_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 53,46$ $MW_N = 14$

$$\text{NH}_4\text{Cl Wt}\% = \frac{53,46 \times 96 \times 0.05 \times 0.16 \times 100}{(14) \times 5 \times 100 \times 100} = 0.00587 = 0.5\%$$

En este cálculo partimos de que más del 99 % del NH_3 se disuelve en el agua y que toda el agua se condensa en el tambor B-301, limitada por la menor concentración molar de cualquiera de los componentes en este caso la limita la concentración de NH_3 en el sistema. La literatura recomienda una concentración por debajo del 5 %.

3.3.4. Determinación de concentración de NH_4HS en el separador de agua B-301.

$$\text{Wt}\% \text{NH}_4\text{HS en solución} = 0.0364 \times Wf \times Fn \times Cn / WWr$$

Dónde: $Wf=51\text{ t/h}$ $Fn=0.05$ $Cn=0.16$ $WWr=5\text{ t/h}$ $MW_{\text{NH}_4\text{HS}} = 51$ $MW_N = 14$

$$\text{Wt}\% \text{NH}_4\text{HS en solución} = 0.0364 \times 51 \times 0,05 \times 0,16/5 = 0,0029 = 0,29\%$$

Capítulo III: Análisis de los resultados

Calculando la severidad del proceso de hidrotreamiento podemos conocer los valores de desnitrificación y de desulfurización como reacciones fundamentales en el reactor.

Razón de desulfuración en HDT

$$\% \text{ Desulfurización} = \frac{(\% S_{inyecto}) - (\% S_{salida})}{(\% S_{inyecto})}$$

$$\% \text{ Desulfurización} = \frac{\left(51 \frac{t}{h} * 0.78\right) - \left(49.98 \frac{t}{h} * 0.2\right)}{\left(51 \frac{t}{h} * 0.78\right)}$$

$$\% \text{ Desulfurización} = \frac{39.78 - 9.99}{39.78} = 0.74 \%$$

Razón de desnitrificación en HDT

$$\% \text{ Desnitrificación} = \frac{(\% N_2_{inyecto}) - (\% N_2_{salida})}{(\% N_2_{inyecto})}$$

$$\% \text{ Desnitrificación} = \frac{\left(51 \frac{t}{h} * 0.055\right) - \left(49.9 * 0.047\right)}{\left(51 \frac{t}{h} * 0.055\right)}$$

$$\% \text{ Desnitrificación} = \frac{2.80 - 2.34}{2.80} = 0.16 = 16 \%$$

Se establece que los HDT tienen entre 45 - 50 % de desnitrificación y entre el 85 - 95 % de desulfurización por tanto nuestro HDT trabaja a baja severidad lo que queda demostrado con el 16 % obtenido para la remoción del N₂ y el 74 % para el S. De operarse la unidad con el compresor o elevarse su perfil térmico se incrementa la concentración de las sales y por tanto se puede activar con mayor facilidad los mecanismos de corrosión y fallos operacionales.

Los ingenieros utilizan una forma práctica de conocer la temperatura de deposición del NH₄HS teniendo los porcentos de desnitrificación y desulfurización, para conocer las presiones parciales del NH₂ y de H₂S y de ahí la K_p del NH₄HS:

Capítulo III: Análisis de los resultados

$$Pp_{NH_3} = \% \text{ Desnitrificación} * 30 \frac{kgf}{cm^2} = 0.16 * 30 = 4.8 \frac{kgf}{cm^2}$$

$$Pp_{H_2S} = \% \text{ Desulfurización} * 30 \frac{kgf}{cm^2} = 0.74 * 30 = 22.2 \frac{kgf}{cm^2}$$

$$Kp_{NH_4HS} = (Pp_{H_2S}) * (Pp_{NH_3}) = 4.8 * 22.2 = 106.56 = 1.0656 * 10^2$$

Por este método demuestra que estas sales se depositarán por debajo de 37.78 °C por la gráfica (Ver anexo 5) pudiendo ser la razón de que en los análisis no se reporta su presencia, sumado a su baja concentración.

La concentración de NH₄HS puede calcularse también en kmol/h por:

$$NH_4HS_{kmol/h} = \frac{\text{flujo masico de } N_2 \text{ en entrada} - \text{flujo masico de } N_2 \text{ en salida}}{P_{MN_2}}$$

$$NH_4HS_{kmol/h} = \frac{0.21 - 0.18}{14} = \frac{0.13}{14} = 0.0021 \text{ kmol/h}$$

3.3.5. Cálculo de la cantidad de agua requerida para el lavado.

La literatura establece que el agua de lavado establece entre el 2 y 9 % del inyecta a la unidad como optimo se establece el 5 % del volumen. La planta opera con un inyecta entre 60 y 100 m³/h.

$$\text{Cantidad requerida de agua} = \text{inyecto} \left(\frac{m^3}{h} \right) * 5 \% \text{ volumen}$$

$$\text{Cantidad requerida de agua} = 100 * 0.05 = 5 \text{ m}^3/h$$

Para 60 m³ la cantidad de agua es:

$$\text{Cantidad requerida de agua} = \text{inyecto} (m^3) * 5 \% \text{ volumen}$$

$$\text{Cantidad requerida de agua} = 60 * 0.05 = 3 \text{ m}^3/h$$

Para lograr un lavado eficiente se requiere de un 25 % de agua en exceso según API 932B.

Capítulo III: Análisis de los resultados

Para 60 (m³/h) *Cantidad requerida* * 1.25 = 3 * 1.25 = 3.75 m³/h

Para 100 (m³/h) *Cantidad requerida* * 1.25 = 5 * 1.25 = 6.25 m³/h

3.3.6. Cálculo de la velocidad del fluido.

Se establece que para las líneas de.

- Acero al carbono- 6.0 m/s (20 ft/s)
Como mínimo se acepta 3 m/s
- Otras aleaciones- 9.0 m/s

$$V = \frac{Q}{A} = \frac{Q * 4}{\pi * d^2}$$

La planta opera con:

Inyector Fr (180-350) - 60 m³/h

Temperatura de gas de reciclo - 35 °C

ρ Gas de reciclo- 0.25 - 0.4 kg/m³

Flujo de gas de circulación - 9 500 m³/h

Flujo de diesel - 60 m³/h

Presión del gas de reciclo - 34 kgf/cm²

En condiciones estándares de trabajo:

$$T_{abs} = 273 \text{ K} + T \text{ °C} = \text{K} \quad T_{abs} = 273 + 35 = 308 \text{ K}$$

$$P_{abs} = P \text{ kgf/cm}^2 * 760 + 760 = \text{mmHg} \quad P_{abs} = 34 * 760 + 760 = 26 600 \text{ mmHg}$$

$$V = 2.78 \frac{\text{Flujo} * T_{abs}}{P_{abs}} = \text{m}^3/\text{h}$$

$$V = 2.78 \frac{9 500 * 308}{26 600} = 305.80 \text{ m}^3/\text{h}$$

Capítulo III: Análisis de los resultados

$$Q = 305.80 + 60 = 365.80 \text{ m}^3/\text{h}$$

- Para línea de \varnothing 300 mm (salida del E-301) y $Q = 60 \text{ m}^3/\text{h}$.

$$V = \frac{36\,508 * 4}{3.14 * (0.3)^2} = 5\,225.71 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 1.45 \text{ m/s}$$

- Para línea de \varnothing 200 mm (salida del A-301).

$$V = \frac{36\,508 * 4}{3.14 * (0.2)^2} = 12\,193 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 3.38 \text{ m/s}$$

- Para línea de \varnothing 250 mm (salida del E-303).

$$V = \frac{36\,508 * 4}{3.14 * (0.25)^2} = 7\,701.05 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 2.14 \text{ m/s}$$

Esto requiere decir que se opera a bajas velocidades de los fluidos, lo que propicia la deposición de las sales y la materialización de los mecanismos de corrosión, pues se opera sin compresores a un solo flujo. Utilizando el compresor las velocidades que se alcanzan con inyectado de 100 m^3 sería:

$$\text{Tabs} = 273 + 70 = 343 \text{ K}$$

$$\text{Pabs} = 47 * 760 + 760 = 36\,480 \text{ mmHg}$$

$$V = 2.72 \frac{34\,000 * 343}{36\,480} = 888.71 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q = 888.71 + 100 = 988.71 \text{ m}^3/\text{h}$$

- Para línea de \varnothing 300 mm (salida del E-301).

$$V = \frac{988.71 * 4}{3.14 * (0.3)^2} = 14\,124.42 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 3.92 \text{ m/s}$$

- Para línea de \varnothing 200 mm (salida del A-301).

$$V = \frac{988.71 * 4}{3.14 * (0.2)^2} = 32\,957 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 9.15 \text{ m/s}$$

Capítulo III: Análisis de los resultados

- Para línea de \varnothing 250 mm (salida del E-303).

$$V = \frac{988.71 * 4}{3.14 * (0.25)^2} = 20\ 815 \frac{m}{h} = 5.78 \text{ m/seg} \approx 6 \text{ m/s}$$

Por tanto es recomendable la operación de la planta con velocidades que solo se alcanza con los compresores.

Por tanto, cuando se trabaja sin compresores solo se cumple la velocidad recomendada (3 - 6 m/s) a la salida del A-301, en el resto se incumple. Cuando se opera con compresores se cumple en todas las líneas, aunque a la salida del A - 301 (9.15 m/s) en la cual es elevada contribuyendo a la erosión en las tuberías, esta velocidad en esta línea es recomendada para otras aleaciones y no para aceros al carbono que es el material de todas las líneas, además elevadas velocidades arranca deposiciones de sales y no permite la protección de los inhibidores fenólicos.

3.4. Evaluación económica de la aplicación de las posibles tecnologías a emplear para disminuir la deposición de sales.

Tabla 8- Valores referenciales USD

	Tecnología ACF (aditivos)	Minimización del HCL en el gas de reciclo	Agua de lavado
costo de tecnología	297 500	560 000	12 000
montaje	2 500	80 000	3 000
total	300 000	640 000	15 000

La evaluación económica de las posibles tecnologías a aplicar para disminuir el impacto de las sales, no permite comparar el impacto de su intervención en el proceso sobre el impacto en la planta de no aumentar mejoras en tal sentido, permitiendo realizar una estimación de los costes al implementar el proyecto seleccionado. Esta evaluación supone un pilar fundamental para la toma de decisión, teniendo en cuenta los resultados de seguridad, eficacia y/o efectividad de las tecnologías a aplicar lo que nos dio la mejor alternativa a pesar que el análisis tiene variables de incertidumbre por la no tenencia de precios reales, por

Capítulo III: Análisis de los resultados

lo que puede realizarse un análisis de sensibilidad para presentar resultados más concretos a la administración de la empresa.

Para los objetivos de este trabajo nos permitió establecer un balance de las ventajas y desventajas de cada tecnología y de los recursos a asignar para su realización y en particular su liquidez, es decir el tiempo que se tarda en recuperar la inversión y la rentabilidad, es decir el excedente bruto, la diferencia entre los fondos generales y los fondos absorbidos para una evaluación referencial.

Para la refinería y teniendo en cuenta los resultados efectuados analizados en esta tesis y por la visibilidad económica en la materialización del proyecto actual se aceptó el proyecto de la inyección de agua de lavado.

3.5. Análisis de resultados

Las bajas temperaturas de deposición del NH_4HS puede ser la causa de que en los análisis efectuados a las sales encontradas en el compresor no evidenciaron su presencia, aunque en la medida que la presión del sistema aumenta su concentración aumentará, apoyando la necesidad de disponer de técnicas analíticas para la fracción de diesel que nos brindan con exactitud su verdadera presencia. La literatura refiere que en los HDT las mayores evidencias de sales corresponden a las de NH_4Cl tal y como resultaron en nuestros cálculos.

Para nuestro HDT la mayor problemática la enfrentamos a causa de la deposición de NH_4Cl siendo avalado por los resultados del CEINPET y la literatura consultada que demuestran que aguas abajo del reactor ocurrirá la deposición de NH_4Cl trayendo consigo la obstrucción de la capacidad de intercambio de calor en el propio E-301 y en particular en el A-301, E-303 y en los compresores siendo esta máquina de gas de reciclaje la más afectada porque provoca su paralización mientras que en los restantes solo se disminuye paulatinamente su área de transferencia de calor.

Capítulo III: Análisis de los resultados

De todo lo anterior se evidencia los peligros no solo de corrosión en los sistemas, sino de hasta posibles explosiones e incendios en la unidad por lo que urge aplicar medidas para minimizar estos riesgos.

Lo anterior dicta la pauta de la necesidad de implementar tecnologías en el HDT para enfrentarlo y dada la situación económica actual que afecta también el sector petrolero se propone en este trabajo implementar un sistema de lavado continuo ya que nos permitiría diluir estas sales y extraerlas en las aguas agrias en los tambores B-301 y B-305 en el bloque de estabilización de diesel.

Para que no ocurra la formación de sales es necesario eliminar y/o minimizar la presencia de los compuestos nitrogenados y cloruros en las corrientes. El N_2 viene incorporado en la materia prima lo que es imposible cambiar dada la no disposición de otras fuentes de hidrocarburos y más en la actualidad donde la tendencia es ir a crudos más pesados o crudos sintéticos donde el N_2 tiene una inclusión significativa aunque sea en bajas concentraciones, por tanto solo queda la alternativa de lavarlo para sacarlo del sistema, ya que si no se lava el NH_3 será considerablemente mayor porque el NH_3 se recicla nuevamente al reactor con el gas de reciclo y si se lava el NH_3 que se forma en el reactor se absorbe en el agua y la fase líquida del hidrocarburo y posteriormente se retira del sistema en los separadores. Los compuestos de Cl son también difíciles de enfrentar para que no sean causantes de la formación de sales pues como se explicó en este trabajo el gas de reciclo rico en H_2 proviene del reformador catalítico donde es necesario una inyección de cloro permanente para mantener la actividad catalítica de dicha unidad y las tecnologías que existen y que fueron descritas en este trabajo hoy no están a nuestro alcance, solo al respecto queda hacer el control más riguroso de la humedad y compuestos clorados en el reformador ya que la formación de las sales estará limitada por la menor concentración molar de cualquiera de sus componentes y la planta disponible del bloque de absorción donde el gas de reciclo es tratado para su endulzamiento con aminas para disminuir significativamente el H_2S , lo que evidencia que mayoritariamente la formación de sales corresponderá a las de NH_4Cl .

Capítulo III: Análisis de los resultados

Por otro lado para enfrentar con mayor eficacia el lavado de la corriente las normas establecen estrictos requisitos de calidad en las aguas para tal objetivo y hoy la refinería no cuenta con agua desmineralizada, solo se dispone de agua suavizadas la que como evidencian los resultados de sus análisis mostrados no cumplen los requisitos en las mejores prácticas que requieren de menos de 5 ppm de Cl aunque si cumple con la especificación de la API-932B que admite hasta 100ppm de cloro pero por ser las tuberías de acero al carbono es recomendable trabajar con muy bajos cloruros, de allí la necesidad de mezclarlas con condensado recuperado en la planta, que hoy no hay un uso adecuado del mismo y que por su composición se obtienen los mejores resultados, pero poniéndose en este trabajo un sistema que permita restablecer el bloque de condensado que hoy se encuentra desactivado y seguidamente se propone un sistema para su incorporación para el propósito del lavado.

Hasta la fecha las pruebas de lavado se han efectuado con agua químicamente tratada que como se muestran en sus resultados poseen elevada alcalinidad, lo que demuestra la presencia de sales de ácido carbónico y de hidróxidos que tiene el agua, así como su conductividad relacionada con la cantidad de sólidos totales disueltos. Su dureza está determinada por la concentración de iones polivalentes Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc, los que están neutralizados por aniones SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} disueltos en el agua y que son también causantes de incrustaciones mayormente en las superficies calientes. Los cloruros provocan la salinidad del agua y son causantes de daños a las estructuras metálicas. Todas estas razones avalan que la mejor elección es el uso de condensado y como segunda opción la mezcla de ambos previo a análisis de que sean tomados después de los procesos de desaeración para minimizar el O_2 por su elevado poder corrosivo.

El sistema de lavado que se propone, recomienda utilizar recursos como bombas, tambores, líneas que hoy están en desuso y pueden ser reconvertidas a tal fin lo que influirá decisivamente no solo a elevar la eficiencia en la operación de la planta, de su confiabilidad sino que hará uso del condensado que hoy se desaprovecha en medio de la escases de agua y de su elevado costo,

Capítulo III: Análisis de los resultados

contribuyendo al ahorro de portadores energéticos y la implementación de tecnologías más limpias para el medio ambiente apoyando a una mayor calidad del diesel que se produce siendo uno de los productos de mayor demanda para las exportaciones y el consumo nacional donde una de sus especificaciones es la corrosión.

Como resultado de lavado se producen aguas agrias, aguas sulfhídricas y amoniacales que hoy son llevadas a la planta de tratamiento de residuales para poder ser dispuestas pero con la ampliación de la refinería será corriente de alimentación a las plantas de tratamiento de aguas ácidas y sometidas a procesos de despojamiento con calor para eliminar contaminantes y ser reusadas para lavado.

Dados los análisis de este trabajo recomendamos que el sistema de lavado a experimentar sea el que se propone en el trabajo pues responde a la necesidad de acometer una inyección permanente de agua, con una bomba capaz de inyectar el agua en la línea antes del A-301 donde existen altas presiones y con un caudal suficiente donde se recomienda un exceso de 25 % de agua para conseguir lavar las tres fases (vapor, hidrocarburo y acuosa) donde se disuelven todas las sales arrastradas. Es importante que se opere con caudales entre 5 - 10 m³/h, cumpliendo la recomendación de un caudal igual o superior al 3 %v del inyectado a la planta y pueda usarse mezclada o independiente las dos calidades de agua recomendadas, siendo en primer lugar el condensado y de no ser suficiente su disponibilidad mezclarlo con agua suavizada al 50 % después del desaerador para eliminar el O₂ por su daño corrosivo, por esta misma razón se recomienda mantener una presión en los tambores receptores de agua de lavado que impida el acceso del oxígeno.

Es importante en la operación mantener la adición de aditivos inhibidores fílmicos de corrosión con la bomba P-310 en la misma línea del inyectado de agua, controlando la velocidad de los fluidos para evitar la erosión.

Capítulo III: Análisis de los resultados

En general un sistema de lavado continuo facilita un mejor control que el intermitente para que las interrupciones en presencia de agua puedan acelerar el proceso corrosivo.

3.6. Planes de mitigación y medidas de prevención.

Para enfrentar los procesos de corrosión que pueden activarse se proponen los siguientes planes de mitigación y control.

3.6.1. LAZO # 3

✓ Corrosión por Bisulfuro de amonio

Medidas de prevención:

- Diseñar y mantener adecuadamente la inyección de agua de lavado con bajo contenido de oxígeno, proporcionando suficiente flujo de agua para diluir las sales de NH_4HS y utilizar boquillas apropiadas para lograr la mezcla del agua con la corriente de manera que se puedan diluir las sales; usar adecuada metalurgia.
- Mantener las velocidades de la corriente entre 3 y 6 m/s en los circuitos de acero al carbono.

Inspección y monitoreo:

- Determinar, con la participación de los ingenieros de procesos y de materiales y corrosión, las áreas específicas de vulnerabilidad. Determinar el contenido de bisulfuro de amonio.
- Inspeccionar por UT y / o RT.
- CE a los tubos del condensador enfriado por aire A-301.
- Supervisar las instalaciones de inyección de agua y medidores de flujo para garantizar un funcionamiento adecuado.
- Elaborar un esquema de recuperación de condensado para la inyección.

Capítulo III: Análisis de los resultados

- Revisar en parada de plantas la configuración de la boquilla de inyección de agua (verificar si garantiza la distribución y dispersión del fluido requerido en esta parte del proceso).
- Evaluar y definir la bomba adecuada para este sistema de inyección de agua de lavado.
- ✓ **Corrosión por cloruro de amonio.**

Medidas de prevención y mitigación:

- Límite de cloro en la alimentación de hidrocarburo al reactor.
- Límite de cloruros en el suministro de hidrógeno fresco de la S-200.
- Realizar lavado con agua continua para eliminar los depósitos de sal.

Inspección y monitoreo:

- Medición de espesores para determinar el espesor de pared restante.
- La presencia de depósitos se detecta a menudo cuando aumenta la caída de presión o el rendimiento térmico de los intercambiadores se ha deteriorado.
- Colocar cuponeras a la salida del A-301.
- ✓ **Corrosión H₂S húmedo.**

Medidas de prevención y mitigación:

- Chequear que se cumpla con los procedimientos de soldadura establecidos durante las reparaciones. Considerar el punto.
- Usar inhibidores de corrosión fólmica.

Inspección y monitoreo:

- Inspección visual, aunque la detección de grietas se realiza mejor con corrientes Eddy (A-301), líquidos penetrantes no detecta bien grietas finas.
- Técnicas de ultrasonido y radiografía.

3.6.2. LAZO # 4

- ✓ **Corrosión por cloruro de amonio.**

Prevención y mitigación:

1. Límite de cloruros en la corriente de alimentación del reactor.
2. Límite de cloruros en el suministro de gas hidrogenado. Para esto se requiere la instalación de tecnologías para la reducción del HCl en el gas hidrogenado.
3. Lavado con agua continuo para eliminar los depósitos de sales de los efluentes del reactor.

- ✓ **Corrosión por H₂S húmedo.**

Prevención y mitigación:

1. Chequear que se cumpla con los procedimientos de soldadura establecidos durante las reparaciones.
2. Mantener la temperatura mínima en el fondo de la torre a 295 °C hasta lograr que no haya corrosión en el diesel estable.

Inspección y monitoreo:

1. Inspección periódica para monitorear los posibles cambios en las condiciones sobre todo si se realiza inyección para lavado con agua.
2. Inspección con líquidos penetrantes para la detección de grietas, aunque no es efectivo para la detección de grietas estrechas. El ensayo con polvos magnéticos fluorescente es efectivo para la detección de este tipo de grietas.

3.6.3. LAZO # 5

- ✓ **Corrosión por cloruro de amonio.**

Prevención y mitigación:

Capítulo III: Análisis de los resultados

1. Inyectar agua de lavado para disolver las sales en los efluentes del reactor, ya que estos están sujetos a la contaminación por sales de cloruro de amonio.
2. Limitar la cantidad de cloruros en el hidrocarburo de alimentación al reactor.
3. Limitar la cantidad de cloruros en la composición del suministro de hidrógeno. Para esto se requiere la instalación de una torre para la reducción del HCl en el gas hidrogenado.

Inspección y Monitoreo:

1. Medición de espesor para monitoreo del espesor de pared restante.
 2. El aumento de la caída de presión en los intercambiadores o disminuye el AT del producto puede ser indicativo de la acumulación de sales en el mismo.
- ✓ **Daños por H₂S húmedo.**

Inspección y monitoreo:

- ✓ Medición de espesor para monitoreo del espesor de pared restante.
- ✓ Colocación de muestras testigos.

3.7. Propuesta del sistema de lavado.

3.7.1. Filosofía de operaciones

El agua tratada (L-1051) proveniente del título 52 entra a la S-300/2Pt con el fin de emplearlo en el sistema de lavado de la S-300-1, esta tiene la facilidad de incorporarse a la succión de la P-321 o a los tambores de succión de la bomba (D-326-1y2).

Para el sistema de lavado se puede emplear condensado de vapor recuperado del resto de las plantas. Se requiere de un sistema de bombeo con el objetivo de incorporarlo a la S-300/2Pt, esta tiene la facilidad de incorporarse a la succión de la P-321 o a los tambores de succión de la bomba. La bomba que inicialmente envía el condensado a la S-300/2Pt es la P-416 la misma requiere de un sistema

Capítulo III: Análisis de los resultados

de control de presión, el instrumento controlador es el 04PIC-416 que actúa sobre la 04PV-416 válvula que controlaría el exceso de presión en la línea de condensado hacia la S-300/2Pt.

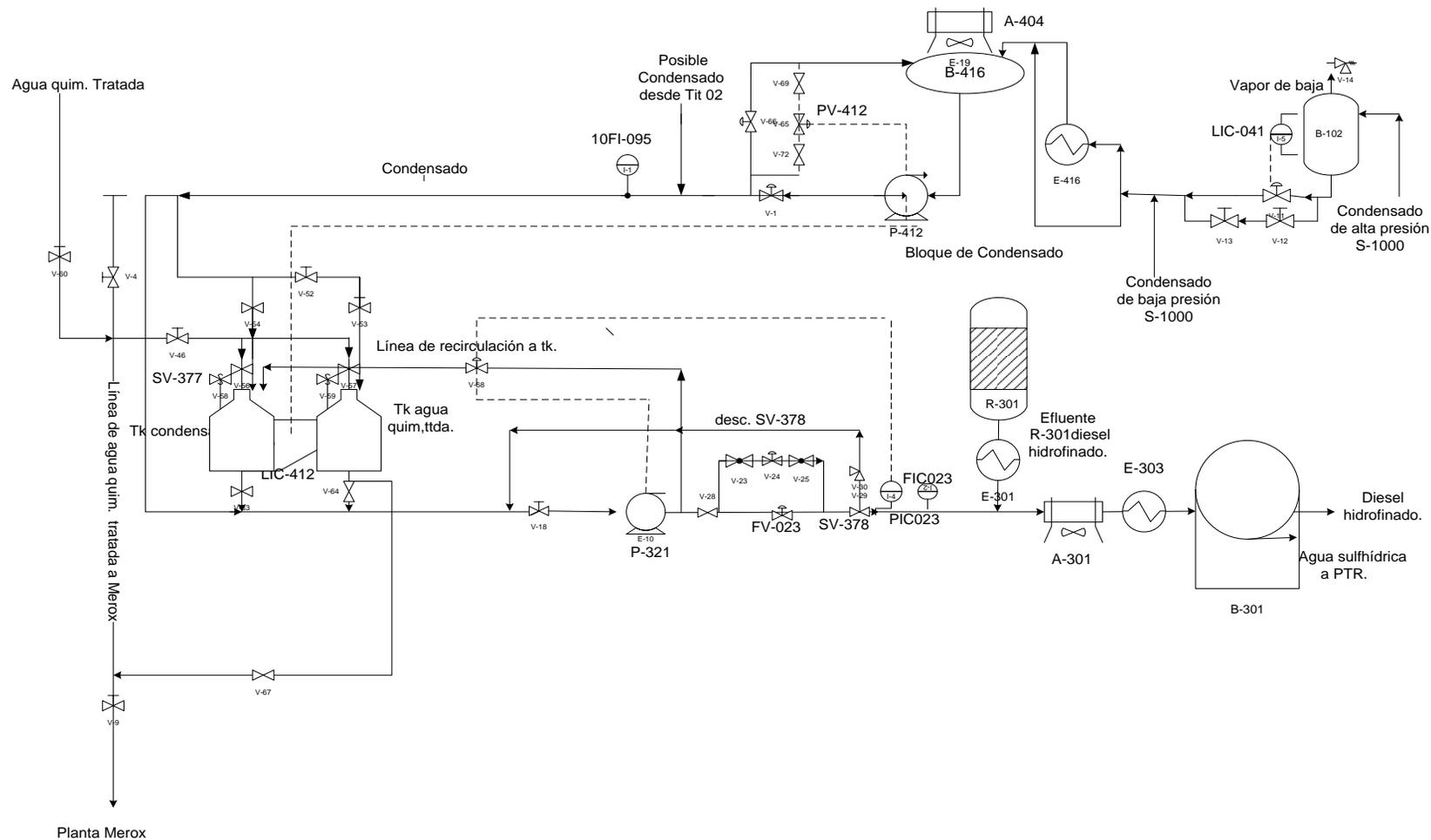
La P-321 es la encargada de suministrar el agua de lavado a la entrada de los enfriadores A-301 del sistema del bloque de hidrofinación, este sistema de lavado requiere de un sistema de control automático por el cual va a ser regulado el flujo de agua necesario para el lavado, dicho control se ejecutaría mediante la 03-Fv-023.

La bomba P-321 requiere de un sistema de protección donde cuenta con dos válvulas de seguridad una a la descarga de la misma (SV-378) y la otra se encuentra en los tambores de succión de dicha bomba (SV-377), estas dos actúan por alta presión en sus sistemas correspondientes. La (SV-378) tiene una presión admisible de 5 atm a estas condiciones protege sus equipos correspondientes.

Al producirse un paro por emergencia por flujo de hidrogeno, inyectado, que cause el paro de los compresores, P-301, F-301 debe producirse el paro de la P-321.

En el bloque de condensado el nivel de los tambores B-416 se garantiza por el nivel LCI416.

3.7.2. Diagrama de flujo propuesto para el sistema de lavado.



Conclusiones.

1. La formación de sales se debe al incremento de la concentración de N_2 en el inyectado de la planta y de cloro en el gas de reciclo.
2. Los mecanismos de corrosión que se activan en el proceso son H_2S húmedo, corrosión por bisulfuro de amonio, corrosión por cloruro de amonio, erosión corrosión.
3. El lavado del diesel es necesario para evitar obstrucciones y fallas en el proceso. El lavado continuo es técnico-económicamente viable para implementarse.
4. Las tecnologías para prevenir la formación de sales son, tecnología ACF, tecnología para minimizar el HCL en el gas de reciclo y el lavado con agua.
5. Los resultados analíticos del agua químicamente tratada y del condensado demuestran su viabilidad para ser usados como agua de lavado pues responde a los requerimientos de la norma.
6. A pesar que los procesos de desnitrificación, desulfuración se están efectuando a bajo perfil y por tanto la conversión es baja (la desulfuración en un 74 % y la desnitrificación a solo 16 %) hay condiciones para la deposición de las sales de bisulfuro de amonio en los extremos más fríos, así como los de cloruro de amonio por debajo de $145\text{ }^{\circ}C$, es decir a la salida del enfriador aguas abajo del reactor.
7. La operación de la planta debe hacerse con el compresor de gas de reciclo de H_2 para alcanzar las velocidades establecidas que no erosionan las líneas de procesos.

Recomendaciones.

1. Implementar en su totalidad el esquema tecnológico propuesto por el lavado continuo y que se implementen todos sus sistemas de control como propone la filosofía de control.
2. Que se establezcan los planes de mitigación recomendados para controlar y enfrentar todos los procesos corrosivos.
3. Debe la entidad planificar en su plan de inversiones, recursos para la adquisición de tecnologías que permitan un monitoreo en el inyector y los residuales de los valores de compuestos nitrogenados, sulfurosos y de cloruros que intervienen como contaminante y propician la formación de sales y más cuando las líneas de procesos donde actúan estos mecanismos son de acero al carbono susceptibles al ataque lo que recomienda una mayor atención y control de estos parámetros, de igual forma la adquisición de la bomba.
4. Los residuos en materia de agua sulfhídrica podrán ser tratados en las futuras plantas de aguas agrias y reusadas en la planta como agua de lavado lo que contribuiría al ahorro de agua, disminuyendo los gastos en portadores energéticos.

Bibliografía.

API Recommended Practice 571. (2003). *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*. Washington.

API Recommended Practice 932-B. (2004). *Design, Materials, Fabrication, Operation, and Inspection Guidelines for Corrosion Control in Hydroprocessing Reactor Effluent Air Cooler (REAC) Systems*. Washington.

Axens FPF Group Technologies. (2005). *CATALYST HANDBOOK FOR DISTILLATES HYDROTREATMENT*. Francia.

Axens. FP. Group. (2000). *Catalyst Handbook*. Francia.

Campos González, Kendel Enrique. (2009, Octubre). *ACTUALIZACIÓN DE LA FILOSOFÍA DEL CONTROL DE CORROSIÓN DE LAS UNIDADES DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA (CDU) Y VACÍO (VDU), COQUIFICACIÓN RETARDADA (DCU) Y RECUPERACIÓN DE GASES (GRU), DE PETROCEDEÑO*. Universidad de oriente.

colectivo de autores. (2010a). Absorbedores de HCl. Recuperado a partir de <http://www.axens.net/our-offer/by-market/oil-refining.html>.

colectivo de autores. (2010b). Absorbedores de HCl. Recuperado a partir de <http://www.axens.net/>.

colectivo de autores. (2011a). ACF Reformer. Recuperado a partir de <http://www.kurita.com/newsletter>.

colectivo de autores. (2011b). Ammonium bisulfide corrosion. Recuperado a partir de <http://hghouston.com/resources/special-corrosion-topics/ammonium-chloride.aspx>.

colectivo de autores. (2013). Aplicación del Sistema de Inspección de Lazos de Corrosión

- en la Unidad de Hidrotratamiento del combustible Diesel, Sección 300 de la Refinería “Camilo Cienfuegos”.
- colectivo de autores. (2010). Axens catalysts and adsorbents. Recuperado a partir de <http://www.axens.net>.
- colectivo de autores. (2008). Cloruro de Aminio. Recuperado a partir de http://www.ecured.cu/index.php/Cloruro_de_Amonio.
- colectivo de autores. (2009). Cloruro de Amonio. Recuperado a partir de http://es.wikipedia.org/wiki/Cloruro_de_amonio.
- colectivo de autores. (2007). Cloruros. Recuperado a partir de <http://www.lenntech.com/processes/disinfection/chemical/disinfectants-chlorine.htm>.
- colectivo de autores. (2005a). Condensación. Recuperado a partir de <http://www.windows2universe.org/earth/Water/condensation.html&lang=sp>.
- colectivo de autores. (2005b). Condensación. Recuperado a partir de http://es.wikipedia.org/wiki/Condensaci%C3%B3n_%28cambio_de_estado%29.
- colectivo de autores. (2006). Condensación. Recuperado a partir de <http://www.definicionabc.com/ciencia/condensacion.php>.
- colectivo de autores. (2009). El petróleo y su proceso de refinación. Recuperado a partir de <http://www.monografias.com/trabajos5/petroleo/petroleo2.shtml>.
- colectivo de autores. (1998). Guía para la conservación del vapor en el drenado del condensado.
- colectivo de autores. (2000). *Handbook Catalyst for Destillates hydrotreatment*.
- colectivo de autores. (2011). Hidroprocessing Units. Recuperado a partir de

- <http://www.digitalrefining.com/data/articles/file/222281158.pdf>.
- colectivo de autores. (2010). Inhibidores de corrosión Fílmicos. Recuperado a partir de <http://www.VapensaInhibidoresdecorrosiónFílmicos>.
- colectivo de autores. (1997). *Reactor Effluent Systems*.
- colectivo de autores. (2008). *Refining Processes Handbook*. Francia.
- colectivo de autores. (2010a). Tarea Técnica S-200.
- colectivo de autores. (2010b). Tecnología ACF. Recuperado a partir de <http://www.ACF/technology-Kurita>.
- colectivo de autores. (2005). Tratamiento de aguas.
- Comisión nacional de para el uso eficiente de la energía. (s.d.). Tratamiento de aguas. Recuperado a partir de <http://www.axens.net>.
- Francisco Martín, Wilfredo, López Bastida, Eduardo, & Monteagudo Yanes, José Pedro. (2007). *USO RACIONAL DEL AGUA*.
- Lluch Urpí, José. (2007). *TECNOLOGIA Y MARGEN DE REFINO*. Instituto superior de la Energía.
- Martínez Hernandez, Miriam. (2009, Diciembre). *Sistema de Recuperación de Condensados de una Línea de Decapado de Bobinas Laminadas en Calient*.
- Oficina Española de patentes y Marcas. (2011). Procesos para impedir incrustaciones y corrosión por cloruro de amonio y sulfuro de amonio.
- Otzisk, Berthold, & Kempen, Ermara. (2010). *Kurita Europe*. Alemania.
- Rodríguez Gómez, Gabriela José. (2011, Diciembre). *ACTUALIZACIÓN DE LOS LAZOS DE CORROSIÓN ASOCIADOS A LA COLUMNA DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA DE LA UNIDAD DE CRUDO DE LA PLANTA MEJORADORA*

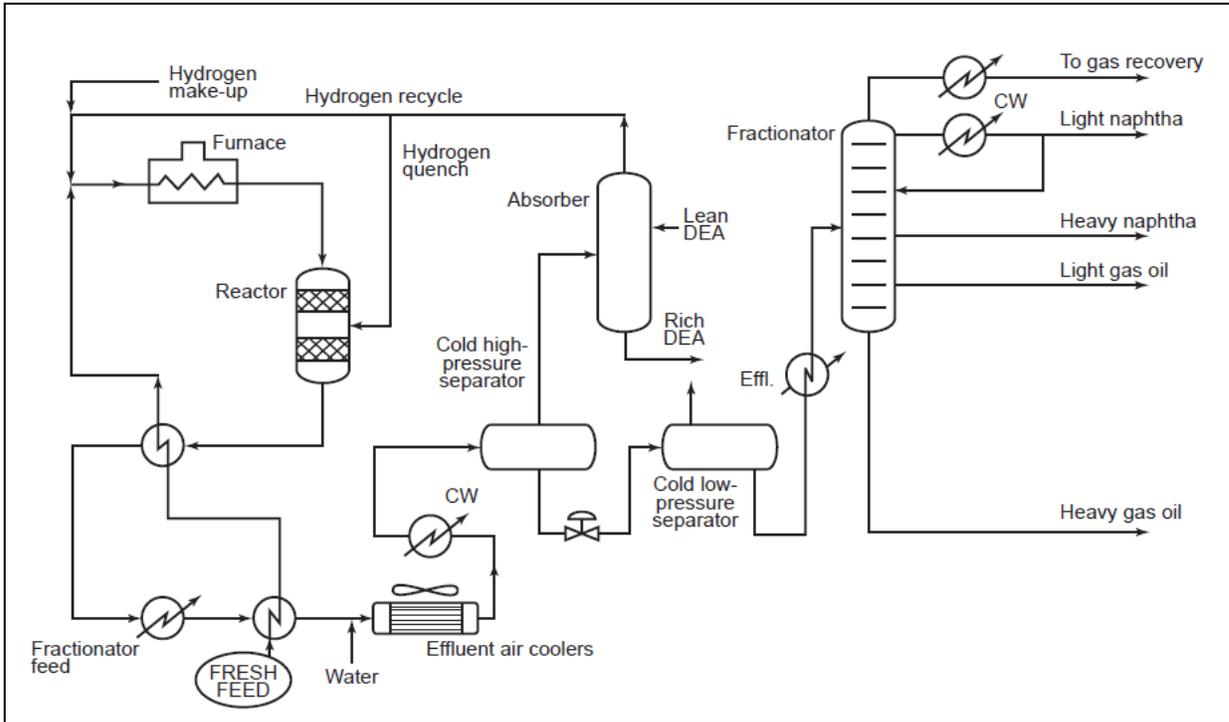
DE CRUDO EXTRAPESADO DE PDVSA – PETROPIAR. Universidad de oriente.

Victor Miguel, & Passini, Luis. (2010, Abril). Hidrotratamiento de nafta y diesel en Refinería.

Anexos.

Anexo # 1

Diagrama de flujo de una Unidad de Hidrotratamiento.

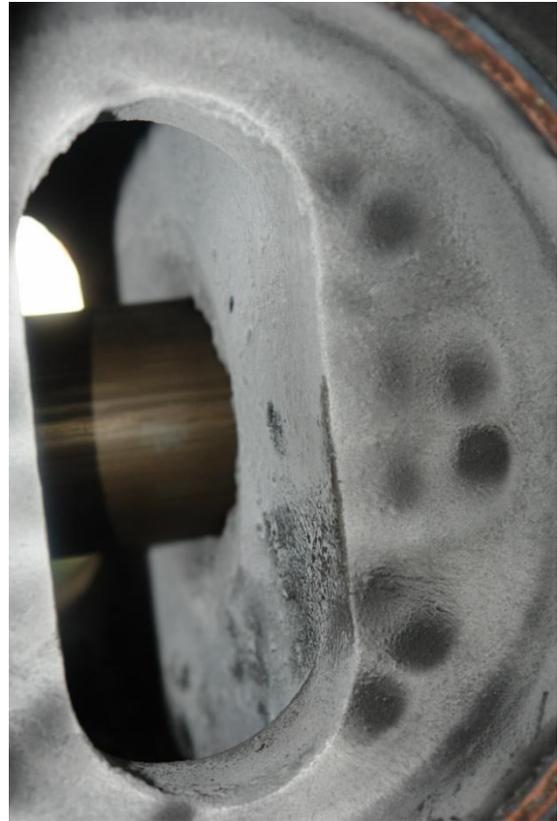
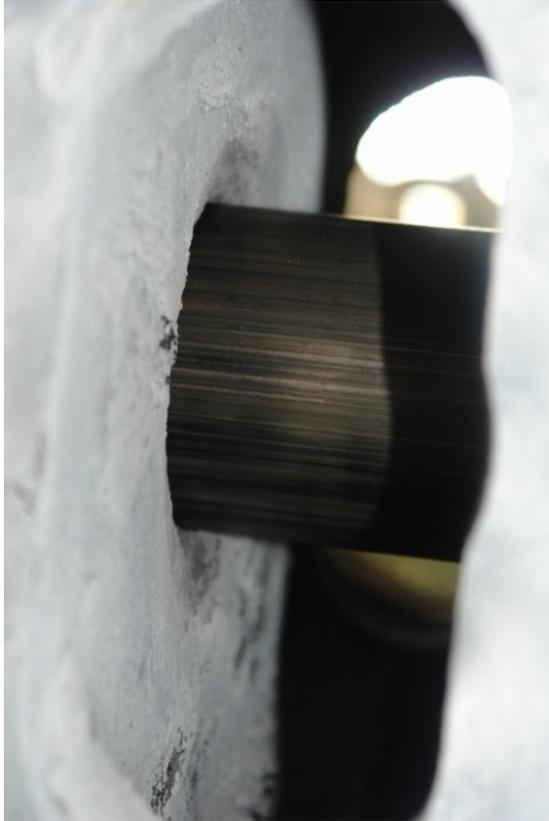


Anexo # 2

Fotos del compresor.

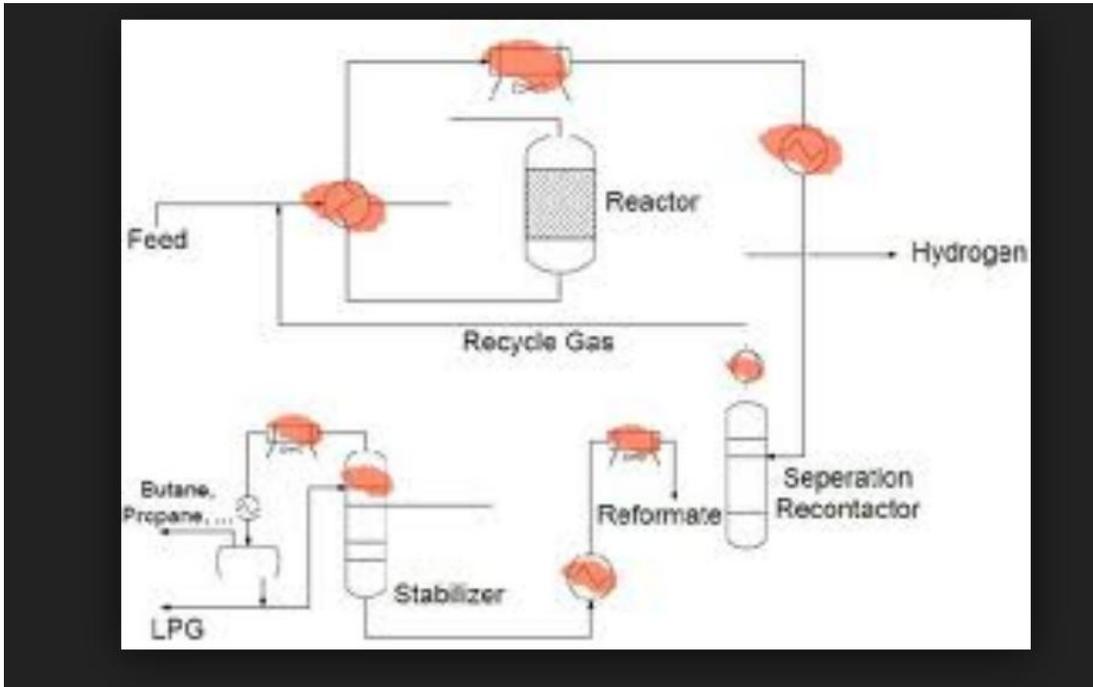






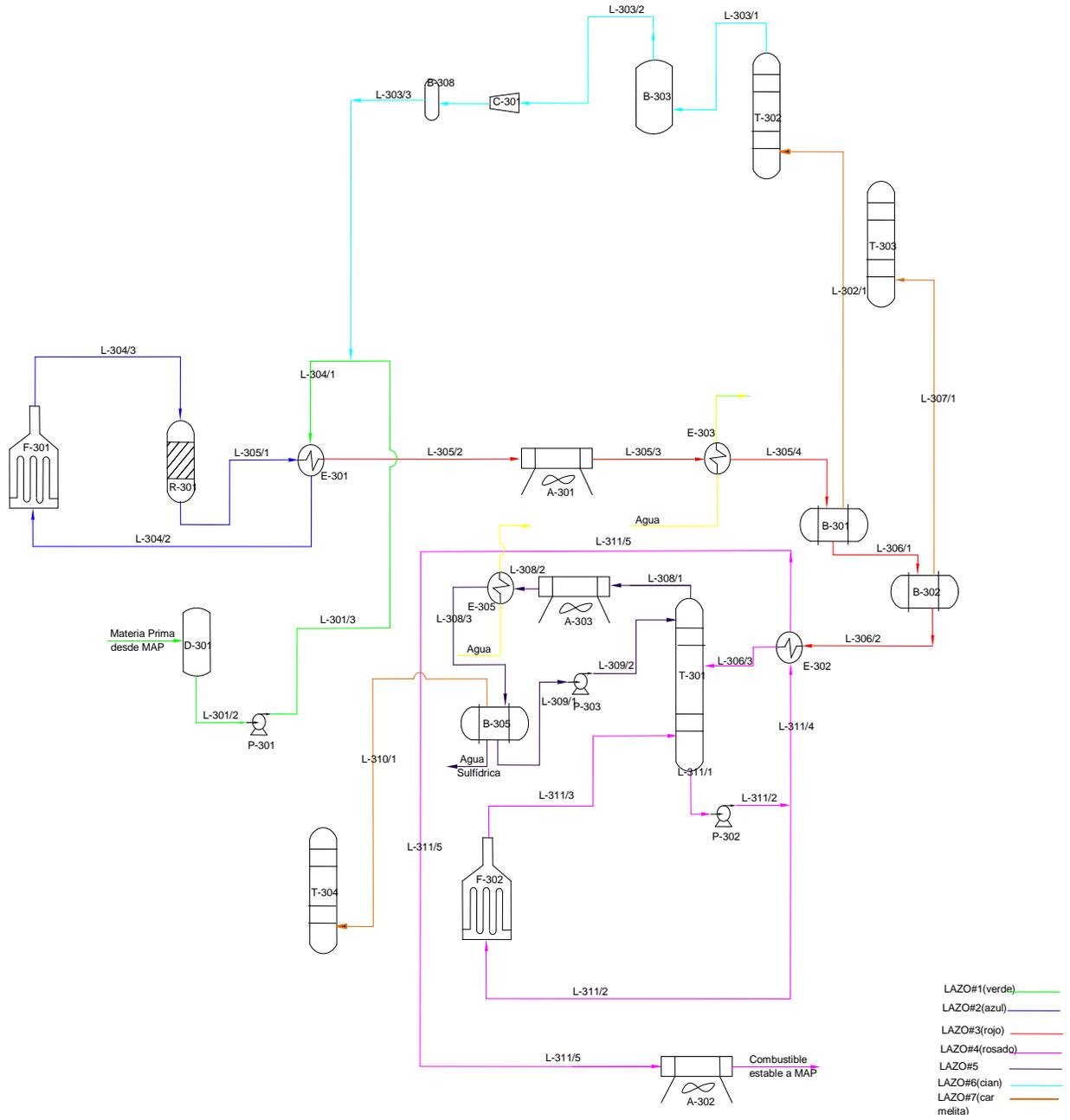
Anexo # 3

Lugares más propensos a formaciones de sales.



Anexo 4

Diagrama de Flujo S 300-1.



Anexo # 5

Gráfico: Estimación de Temperatura de Deposición NH₄HS para la Corriente del Proceso.

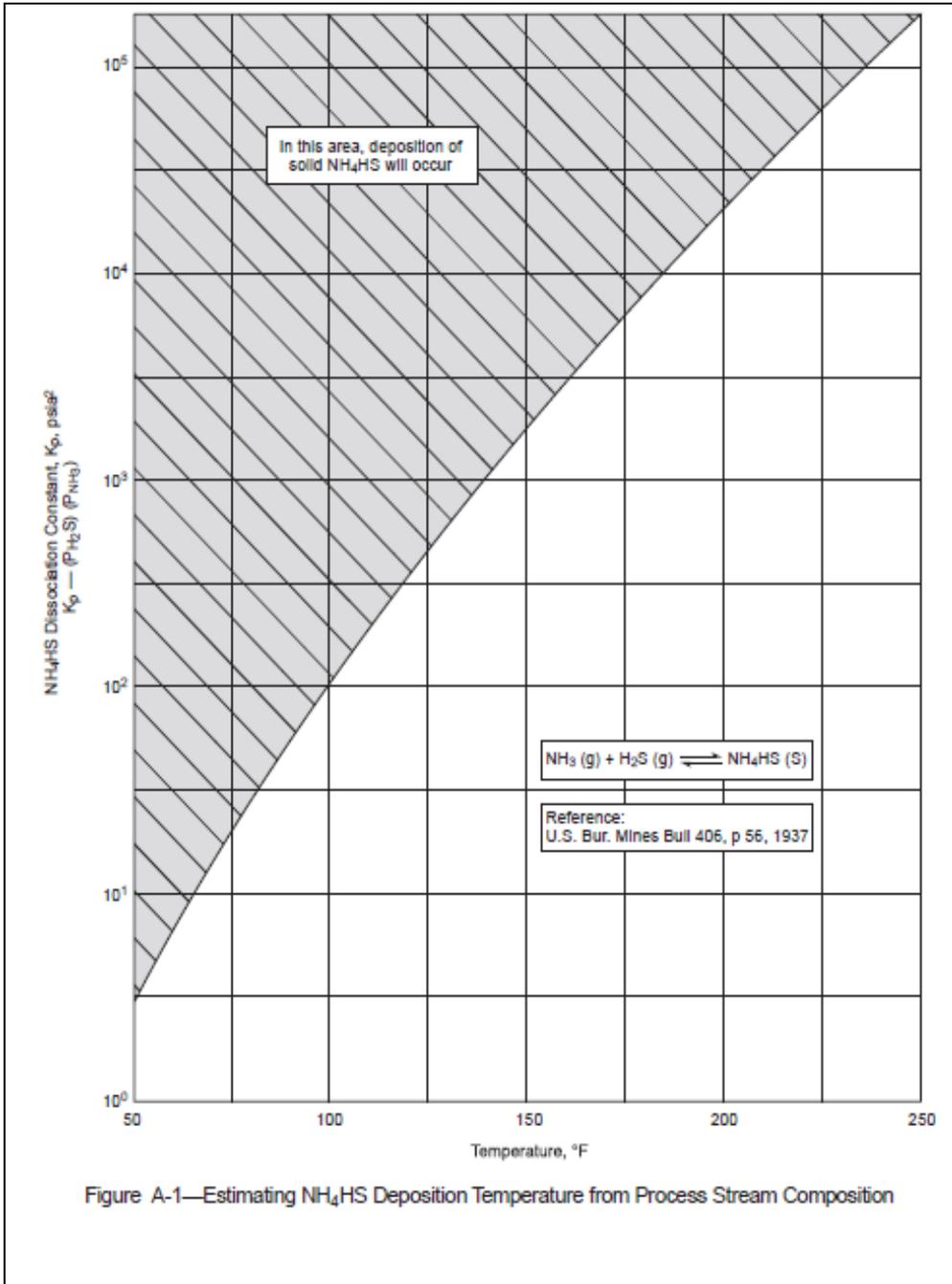
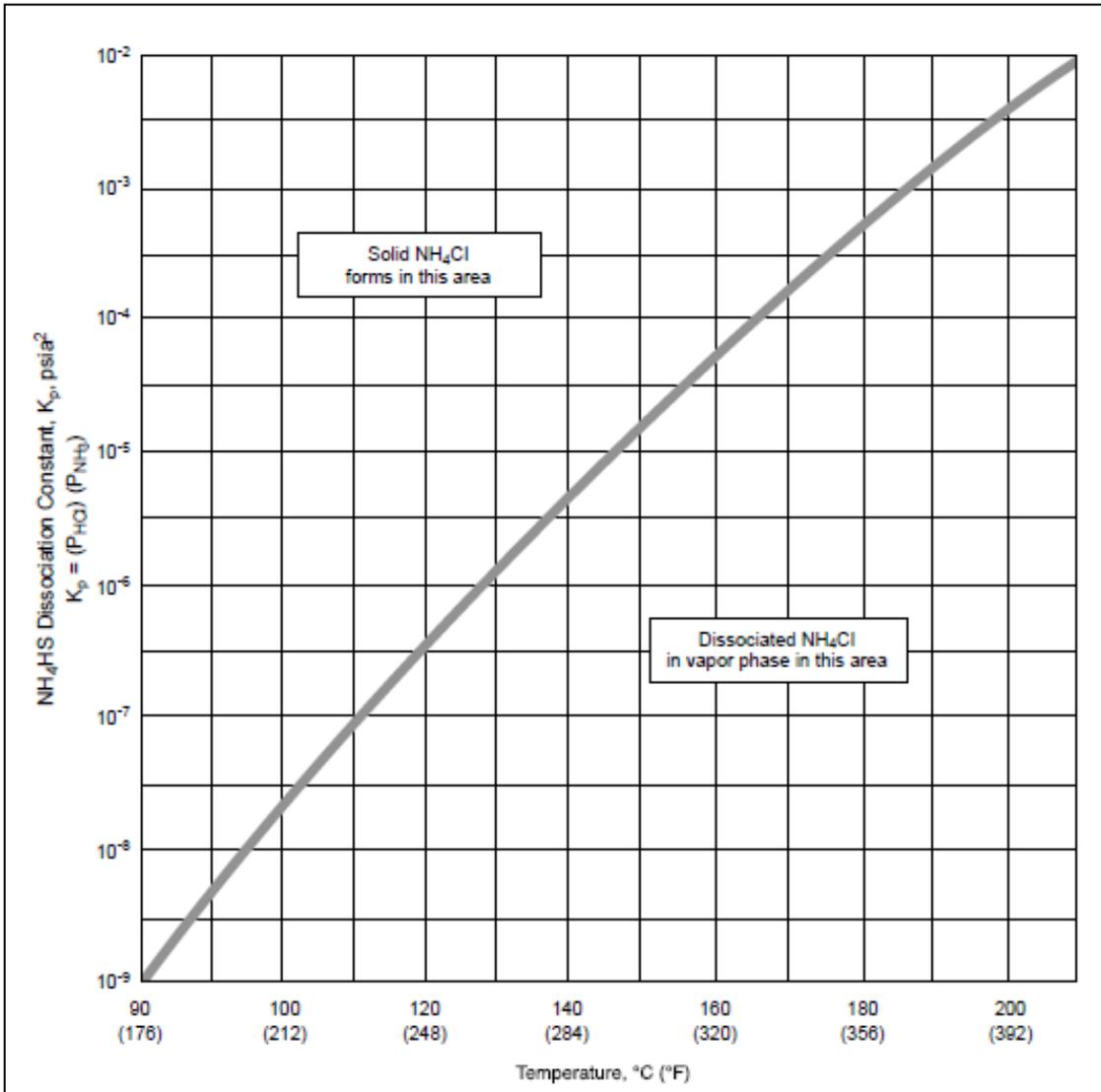


Figure A-1—Estimating NH₄HS Deposition Temperature from Process Stream Composition

Anexo # 6

Gráfico: Estimación de Temperatura de Deposición NH_4Cl para la Corriente del Proceso.



Anexo # 7

Análisis del agua en el laboratorio.

Condensado

	Conductividad (µs/cm)	Cloruros (mg/l)	pH	DT (mg/l)	AT(mg/l)
Enero	130,5	5,25	5,82	1,7	40
	44,7	3,54	5,45	2,4	26,5
	53,3	6,56	5,54	1,55	40
	5,21	3,94	5,43	2,15	26,5
	7,7	5,25	5	1,85	26,5
	5,9	7,1	6,41	3,1	40
	77,2	5,25	4,9	1,6	26,5
	50,1	5,25	5,43	2,1	40
	51	4,6	5,25	3	25
	157,9	6,56	4,76	3,05	30
	160,9	9,19	5,1	1,75	80
	38,8	7,88	7,06	2,85	13,5
	47,7	9,82	6,48	3,2	26,5
	89	6,14	6,43	3,15	13,5
	89,8	9,82	6,62	2,5	66,5
	50,9	6,63	6,28	2,25	40
	46,8	6,67	5,35	3,1	35
	89,2	11,05	6,3	0,65	46,5
	207	3,68	5,27	0,5	76,5
	210	2,45	5,73	4,6	40
	280	2,45	4,76	1,3	122,5

	49,4	2,45	7,9	3	40
	40,7	3,86	4,88	1,75	40
	80,6	3,68	6,38	2	26,5
	23,9	4,91	5,45	1,5	26,5
	56,5	4,41	6,68	1,45	40
	48,9	4,91	4,95	2,4	40
	75,6	4,03	6,75	2,2	21,5
	80	3,55	7,2	2,8	30
	62	4,09	8,5	2,5	40
	36,9	5,6	8	2,35	35
Febrero	75,6	6,14	7,43	1,6	21,5
	45,1	6,14	6,11	3,3	32
	38,6	4,91	4,58	0,85	32,5
	113,4	8,61	4,97	4,15	54
	167,5	9,82	7,44	1,4	43
	45,7	4,91	5,43	2,6	21,5
	136,4	4,05	4,59	2,63	54
	121,1	0,03	5,39	1,1	32
	93,5	0,43	4,94	2,05	34
	125	1,083	5,4	1,3	41,5
	84,3	7,36	5,47	1,1	32
	38,2	8,59	4,07	1,8	10,5
	36,5	3,68	5,08	1,3	21,5
	37,5	6,4	5	1,5	10,5
	31,5	12,28	5,32	1,1	21,5

	67	3,07	5,03	1,5	21,5
	102,1	3,68	5,39	1,6	21,5
	83,3	4,91	6,93	1,85	32
	46,5	3,68	5,9	1,7	32
	52,4	3,68	5,08	1,6	32
	114,4	9,82	5,69	1,55	43
	134,6	3,68	6,87	1,7	43
	54,1	2,45	8,53	2,3	21,5
	58,7	6,14	4,83	0,65	32
	15,34	6,14	4,3	2,4	34
	62,3	4,91	6,8	2,05	32
	48,8	3,39	5,4	1,8	62,5
	78,3	7,19	6,72	2,2	32,5
Marzo	73,8	7,36	7,93	1,75	32
	50,9	4,91	5,79	0,9	21,5
	62,5	6,07	5,8	1,45	32
	103,9	6,07	5,02	1,65	32
	44,3	7,28	8,39	1,45	31
	159,7	4,25	5,97	1,4	30,5
	56,8	2,42	5,32	1,3	20
	59,8	2,14	4,87	4,1	30
	113	4,85	8,2	1,9	51
	54,9	9,71	5,71	1,7	20
	52,2	18,21	5,15	1,7	40,5
	52,3	3,64	5,3	1,3	20

	78,6	6,07	8,63	1,15	87,5
	76,6	15,78	5,62	0,805	81,5
	68,7	4,91	5,23	1,35	14
	63	6,07	9,01		20
	154,3	4,85	8,15		20
	35,1	4,85	6,7		20
	79,7	3,64	7,24		20,45
	62,2	10,92	4,9		30,65
	42,6	3,64	7,6		20,45
	142,8	9,71	8,34		25
	70,5	6,5	8,9		64,5
	140,5	10,92	4,5		71,5
	50,6	8,9	4,79		35
	72,8	8,56	5,04		23,5
	50,4	4,85	6,46		20
	54,4	6,07	9,41		20
	176,7	9,71	5,01		30,5
	59	3,64	5,45		30,5
	60	3,64	4,56		30,5

Agua Químicamente Tratada

	Conductividad (µs/cm)	Cloruros (mg/l)	pH	DT (mg/l)	AT(mg/l)
Enero	536,5	49,9	9,56	1,2	188,5
	640	38,7	8,44	1,7	227,5

	523	44	9,71	1,85	227,5
	487,5	34,8	9,25	1,75	207,25
	586	36,11	8,45	1,4	207,25
	611,5	46,63	9,15	2,7	214,5
	567	47,28	9,86	1,7	267,5
	595	28,89	7,05	1,85	187,5
	541	39,4	9,25	1,95	133,5
	633	51,5	9,13	3,05	220,5
	663	58,4	9,35	3,05	193,5
	573	39,4	9,05	2,1	220,5
	657,5	51,58	9,14	2,7	227,5
	791	44,22	9,1	3,65	227,5
	725,5	44,83	7,31	3,3	214
	479,5	42,32	8,45	2,25	174
	676,5	46,06	8,1	2,6	220,5
	545,5	43,6	9,59	3,55	187,5
	633,5	41,14	8,37	5,65	220,5
	706	41,145	8,54	4,2	193,5
	628	49,74	8,45	3,85	260,5
	487,5	47,28	8,25	1,95	240,5
	483	39,57	6,78	2,4	187
	490,5	41,76	8,28	1,55	200,5
	485	42,98	8,19	2,05	189,5
	576,5	39,9	8,44	0,95	207,25
	950	47,08	8,29	2,3	209,5

	528,5	32,215		1,2	174,5
Febrero	574,5	26,4	8,68	2,3	200
	562	35,62	7,97	1,65	173
	570,5	44,21	8,24	1,25	178,5
	580,5	61,41	8,34	2,2	178,5
	566,5	43,19	8,75	2,5	185
	574	44,81	8,23	1,65	189,25
	780	46,67	8,64	1,25	216,25
	514	42,99	8,39	1,1	194,5
	730	42,95	8,68	1,1	162
	542	40,53	8,5	1,5	184
	504	39,3	7,18	2,85	129,5
	514	42,99	8,37	1,65	140,5
	726	42,99	8,54	2,45	184
	804	36,84	8,2	2	184
	527	46,67	8,73	1,4	194,5
	596	38,69	8,79	1,7	205,5
	537,5	46,06	8,69	2,25	248,75
	580,5	42,99	8,01	1,85	259,75
	582,5	45,44	7,92	3,2	210,75
	637,5	51,58	8,55	1,4	227,25
	517,5	43,6	8,44	1,35	200
	531	42,99	8,74	1,5	200,25
	542,5	38,68	8,29	1,7	200
	527	39,3	8,4	1,45	189,25

	701,5	42,99	8,53	1,7	200
	722,5	41,14	6,65	1,75	198,5
	681,5	40,53	8,09	1,55	202,25
	601,5	45,03	8,73	2,15	238
Marzo	583,5	29,43	8,62	2,3	173
	513	38	8,84	1,7	167,5
	611	37,63	7,98	1,8	178,5
	562,5	21,81	9,11	1,7	195,5
	551,5	40,63	8,83	3,1	170
	575,5	36,42	8,77	1,5	173,5
	590,5	33,99	8,31	5	184
	761,5	38,24	9	2,5	179
	501,65	40,67	9,16	4,05	194,5
	581,5	33,38	8,9	3	326
	514	60,4	9,08	3,95	194
	691	52,2	9,15	2	194
	564	40,6	9,09	3,7	214,5
	995	42,49	7,51	1,45	154,5
	528	30,85	9,32	1,3	184
	593	54,63	9,01	1,65	255,5
	473	40,06	8,82	2,25	174
	560	36,73	8,15	2,15	143
	554	33,99	9,15	1,2	184
	498	37,63	9,25	1,8	245,5
	783	42,49	9,08	1,55	81,5

	783	42,49	9,77	1,75	204,5
	449	36,42	8,87	1,45	225
	884	30,35	8,9	1,6	214,5
	699	40	7,43	0,95	194
	600	42,49	8,81	1,95	204,5
	541	36,42	9,11	1,1	255,5
	510	41,27	9,14	2,2	194,5
	554	44,92	8,73	1,7	204,5
	537	33,99	8,74	2	173,5
	466	65,56	9,2	1,25	184