

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN:.....	V
<b>1. CAPITULO I: FUNDAMENTO TEÓRICO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. TOPPING PLANT .....</b>	<b>1</b>
1.1.1. DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA.....	2
<b>1.2. CORROSIÓN EN EL EQUIPO DE DESTILACIÓN.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3. PROCEDIMIENTOS PARA CONTROLAR LA CORROSIÓN .....</b>	<b>9</b>
1.3.1. DESALADO DEL PETRÓLEO CRUDO.....	10
1.3.1.1. <i>Inyección de agua de dilución o lavado al crudo</i> .....	11
1.3.1.2. <i>Mezclado del crudo con el agua de dilución</i> .....	12
1.3.1.3. <i>Deshidratación (Tratamiento de la emulsión)</i> .....	15
1.3.1.4. <i>Equipo de Desalado (Desaladores corriente alterna)</i> .....	19
1.3.2. INYECCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO.....	21
1.3.3. CONTROL INTERIOR (INHIBIDORES DE CORROSIÓN) .....	22
1.3.3.1. <i>Filmogénicos</i> .....	23
1.3.3.2. <i>Neutralizantes</i> .....	24
<b>1.4. MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.....</b>	<b>25</b>
1.4.1. PROBETAS DE RESISTENCIA ELÉCTRICA.....	25
1.4.1.1. <i>Principio de Operación</i> .....	25
1.4.2. PROBETAS DE POLARIZACIÓN LINEAL.....	27
1.4.2.1. <i>Principio de Operación</i> .....	28
1.4.3. INSTALACIÓN DE LA PROBETA DE CORROSIÓN.....	34
<b>1.5. CORROSIÓN HÚMEDA (ACCIÓN DEL AGUA SOBRE LOS MATERIALES).....</b>	<b>34</b>
1.5.1. MECANISMO ELECTROQUÍMICO DE LA CORROSIÓN DEL HIERRO. ....	35
1.5.1.1. <i>Corrosión en medio desaireado o corrosión por Hidrógeno</i> .....	35
1.5.1.2. <i>Corrosión en medio aireado o corrosión por Oxígeno</i> .....	37
1.5.2. EQUILIBRIOS CARBÓNICOS.....	39
1.5.3. PARÁMETRO SECUNDARIOS DE LA CORROSIÓN .....	41
1.5.3.1. <i>Influencia de la mineralización</i> .....	41
<b>2. CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>43</b>
<b>2.1. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO .....</b>	<b>43</b>
2.1.1. DESALADORA.....	44
<b>2.2. OPTIMIZACIÓN DE LA DESALADORA. ....</b>	<b>45</b>
2.2.1. CAÍDA DE PRESIÓN PARA OBTENER MEJOR DESALADO. ....	47
2.2.2. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL DEMULSIFICANTE.....	49
2.2.3. CANTIDAD DE AGUA DE MEZCLA EN LA DESALADORA.....	51
<b>2.3. VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN EL DOMO DE LA TORRE DE DESTILACIÓN.....</b>	<b>52</b>
2.3.1. EVALUACIÓN DEL INHIBIDOR.....	55
2.3.2. MONITOREO DE CLORUROS EN EL ACUMULADOR DE NAFTA.....	57
<b>2.4. PROBETAS DE ENSAYO Y EVALUACIÓN DE CORROSIÓN EN SISTEMAS DE CARGA Y</b>	

<b>DESCARGA DE AGUA DE LA PLANTA.....</b>	<b>59</b>
<b>2.5. MONITOREO DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE LOS SISTEMAS DE CARGA Y DESCARGA DE AGUA. ....</b>	<b>60</b>
<b>3. CAPITULO III .....</b>	<b>64</b>
<b>3.1. DISCUSIÓN.....</b>	<b>64</b>
3.1.1. DESALADO VARIABLES INVOLUCRADAS .....	65
3.1.1.1. <i>Energía de Mezcla (Caída de Presión en el Mixer).....</i>	65
3.1.1.2. <i>Demulsificante .....</i>	66
3.1.1.3. <i>Agua de Lavado.....</i>	67
3.1.1.4. <i>Temperatura y Presión .....</i>	67
3.1.2. INHIBIDORES DE CORROSIÓN.....	69
3.1.3. SISTEMAS DE CONDUCCIÓN DE AGUA .....	71
<b>3.2. CONCLUSIONES .....</b>	<b>73</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>75</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>77</b>

## TABLA DE TABLAS

TABLA 1 DISTRIBUCIÓN DE CLORURO EN LA SALMUERA.....	7
TABLA 2 MEDIDAS DE CORROSIÓN CON EL CORROSÓMETRO. PROBETA DE RESISTENCIA ELÉCTRICA.....	53
TABLA 3 REQUERIMIENTOS PARA EL COMBUSTIBLE DE LOS MOTORES DE GENERACIÓN ELÉCTRICA.....	58
TABLA 4 MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN LAS LÍNEAS DE AGUA. PROBETAS.....	59
TABLA 5 MEDIDA DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN LAS LÍNEAS DE AGUA. CUPONES.....	60
TABLA 6 PARÁMETROS DEL AGUA DE LAVADO.....	61
TABLA 7 PARÁMETROS DEL AGUA DE SALIDA DEL DESALADOR.....	63
TABLA 8 CONCENTRACIÓN PROMEDIO DE CLORUROS: ACUMULADOR DE NAFTA.....	69

## TABLA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 HIDRÓLISIS DE CLORUROS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.....	7
GRÁFICO 2 EFICIENCIA DE DESALADO CONTRA CAÍDA DE PRESIÓN EN EL MIXER.....	47
GRÁFICO 3 PORCENTAJE DE AGUA EN EL CRUDO DE SALIDA CONTRA CAÍDA DE PRESIÓN.....	48
GRÁFICO 4 EFICIENCIA DE DESALADORA VS. CONCENTRACIÓN DEL DEMULSIFICANTE A.....	49
GRÁFICO 5 EFICIENCIA DE DESALADORA VS. CONCENTRACIÓN DEL DEMULSIFICANTE B.....	50
GRÁFICO 6 EFICIENCIA DE DESALADO CONTRA PORCENTAJE DE AGUA DE LAVADO.....	51
GRÁFICO 7 PROBETA DE RESISTENCIA ELÉCTRICA. MEDIDA DEL DIAL.....	53
GRÁFICO 8 EFICIENCIA DE DESALADO MENSUAL PROMEDIO.....	54
GRÁFICO 9 LECTURA DEL CORROSÓMETRO. INYECCIÓN DE INHIBIDOR.....	55
GRÁFICO 10 CONCENTRACIÓN DE IONES $Fe^{++}$ EN EL AGUA DEL ACUMULADOR DE NAFTA.....	56

## TABLA DE FIGURAS

FIGURA 1 ESQUEMA DEL PROCESO DE DESTILACIÓN .....	2
FIGURA 2 PERFIL DE TEMPERATURA EN UNA TORRE DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA.....	4
FIGURA 3 CONTACTO LÍQUIDO VAPOR EN LOS PLATOS DE LA TORRE.....	4
FIGURA 4 ESQUEMA DEL MIXER DEL DESALADOR .....	12
FIGURA 5 ESQUEMA DE UNA MOLÉCULA DE AGUA .....	16
FIGURA 6 GOTAS DE AGUA DE ACCIÓN DE UN CAMPO ELÉCTRICO .....	16
FIGURA 7 GOTAS DE AGUA ALINEADAS POR EFECTO DE UN CAMPO ELÉCTRICO .....	17
FIGURA 8 DESALADOR ELECTROSTÁTICO DE CORRIENTE ALTERNA .....	19
FIGURA 9 SISTEMA DE FLOCULACIÓN ELECTROSTÁTICO. INTERIOR DEL DESALADOR .....	20
FIGURA 10 ESQUEMA DE MEDIDA PROBETA DE RESISTENCIA ELÉCTRICA .....	26
FIGURA 11 ESQUEMA DE UNA PROBETA DE RESISTENCIA ELÉCTRICA.....	27
FIGURA 12 CORROSIÓN DE HIERRO EN MEDIO ÁCIDO .....	28
FIGURA 13 ESQUEMA DE UN EQUIPO DE POLARIZACIÓN LINEAL DE DOS ELECTRODOS .....	30
FIGURA 14 MEDIDA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN PROBETAS DE POLARIZACIÓN LINEAL.....	32
FIGURA 15 INSTALACIÓN TÍPICA DE UNA PROBETA DE POLARIZACIÓN LINEAL.....	33
FIGURA 16 CORROSIÓN POR HIDRÓGENO (MEDIO DESAIREADO) .....	35
FIGURA 17 CORROSIÓN EN MEDIO AIREADO.....	37
FIGURA 18 REPARTO DEL CO <sub>2</sub> EN EL AGUA .....	40
FIGURA 19 ESQUEMA DE LA “TOPPING PLANT” DE AEC ECUADOR .....	43
FIGURA 20 ESQUEMA DE LA DESALADORA DE TOPPING PLANT DE AEC ECUADOR .....	45
FIGURA 21 ESQUEMA ACUMULADOR DE NAFTA.....	57

## **RESUMEN:**

El fenómeno de la corrosión esta presente en todas las actividades industriales realizadas por el hombre; las unidades de destilación atmosférica de petróleo crudo no son la excepción. Para mitigar los efectos de la corrosión en las unidades de destilación atmosférica se aplican diferentes procedimientos, que van desde la eliminación previa (antes de ingresar al sistema de intercambio de calor) de los contaminantes presentes en el crudo, hasta la adición de químicos en el medio corrosivo. El desalado del petróleo crudo es un método de eliminación previa, el fin de este proceso es reducir la concentración contaminantes inorgánicos que puede contener el crudo (arcillas, arena, agua con sales disueltas, etc.) que pueden causar problemas de corrosión (principalmente en el domo de la torre) y ensuciamiento de los sistemas de intercambio de calor y transporte de la unidad de destilación. En este trabajo se estudia el funcionamiento del proceso de desalado que opera en la Topping Plant (Planta de destilación Primaria) de AEC Ecuador Ltd.

Un proceso de desalado eficiente reducirá la concentración de contaminantes en el crudo, lo que conlleva a una disminución en el ataque corrosivo del sistema. Es necesario analizar las variables operativas involucradas en el proceso de desalado para obtener una operación eficiente y económica.

En el proceso de desalado no se eliminan el 100% de contaminantes inorgánicos presentes en el crudo, por esta razón se vuelve importante el tratamiento del medio corrosivo (agua en el domo de la torre de destilación) mediante la adición de químicos (inhibidores de corrosión, neutralizantes, etc.). Se realiza una evaluación de la eficiencia del inhibidor de corrosión usado actualmente en la planta.

# **1. CAPITULO I: FUNDAMENTO TEÓRICO**

## **1.1. Topping Plant**

El petróleo crudo no tiene uso; es por eso que se somete a un proceso de conversión de energía primaria a secundaria llamado refinación. Se conoce como refinación del petróleo, al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y además, adecuar sus características a las necesidades de una sociedad en cuanto a productos terminados.

El primer paso en el proceso de refinación, es la separación del crudo en varias fracciones o cortes de crudo mediante la destilación en torres atmosféricas o de vacío. Las fracciones o cortes principales tienen rangos de ebullición específicos; en orden de volatilidad decreciente se los puede clasificar en: gases, destilados livianos, destilados medios, gas oil y residuo.

La destilación no es el único proceso que se tiene dentro de una refinería de petróleo, procesos como el cracking térmico y catalítico, viscorreducción encaminados a aprovechar aún más los hidrocarburos del crudo, están presentes también en una refinería.

El trabajo actual está encaminado hacia una Planta Topping en la cuál se realiza la destilación atmosférica del crudo; un proceso de la refinación del petróleo crudo.

### 1.1.1. Destilación Atmosférica

La destilación es uno de los procesos fundamentales en esta industria, ya que permite hacer una separación de los hidrocarburos y aprovechar sus diferentes puntos de ebullición.

En la refinería, el crudo desalado, ahora alimentación de la torre, es precalentado usando sistemas de intercambio de calor que recuperan energía del proceso. Luego el crudo desalado ingresa a un horno de flama directa y de ahí se alimenta a la torre de destilación cerca de los fondos, la presión es levemente superior a la atmosférica y la temperatura se encuentra en el rango de 343 °C (650 °F) a 370 °C (700 °F) (calentar el crudo a temperaturas mayores puede causar un indeseable cracking térmico).

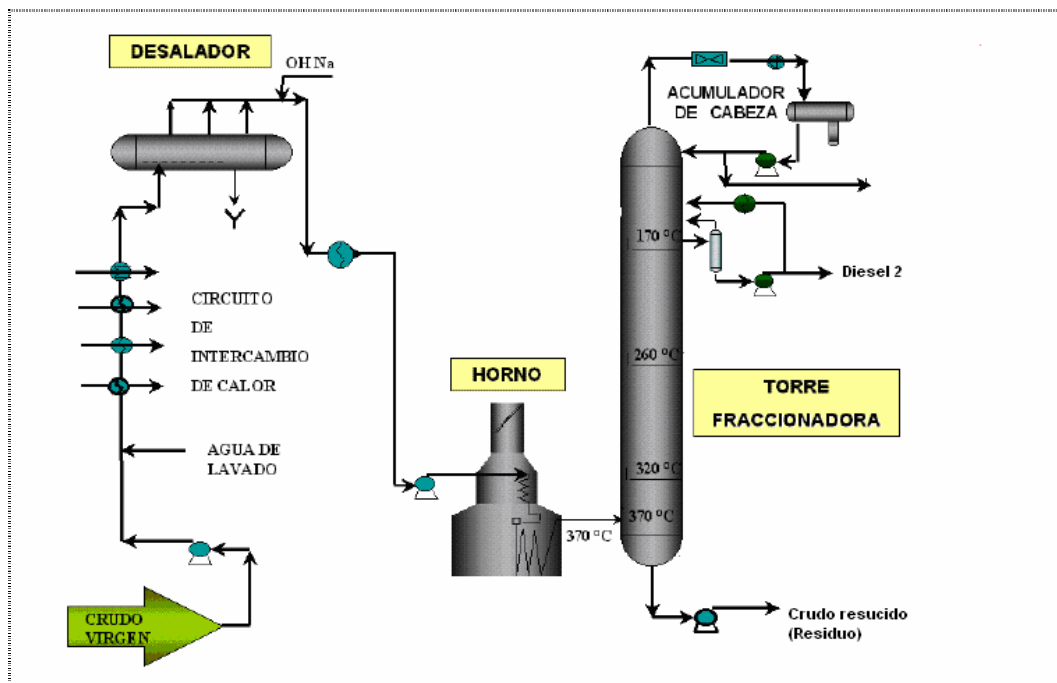


Figura 1 Esquema del Proceso de Destilación

Una fracción de crudo es una mezcla de hidrocarburos que tienen un rango de ebullición definido de acuerdo a las necesidades de los usuarios, es así que la gasolina para automóviles es una fracción del petróleo.

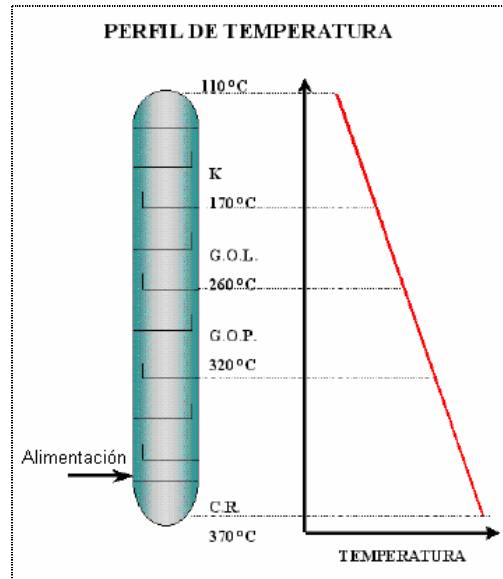
El petróleo crudo se separa en fracciones que después de un procesamiento adicional darán origen a los principales productos que se venden en el mercado como gas licuado de petróleo, gasolina, diesel, turbosina y combustóleo, así como la nafta especial para la producción de petroquímicos.

Las fracciones más livianas del crudo se transforman en vapor. Los vapores calientes ascienden a través de la torre; la temperatura disminuye a medida que aumenta la altura en la torre. Las fracciones más pesadas del crudo se recuperan por el fondo de la torre y se denominan residuo. Los productos intermedios son recuperados a diferentes alturas de la torre de destilación.

La torre de destilación o fraccionamiento, es un cilindro de acero que contiene platos de acero horizontales para separar y recoger los líquidos. Las fracciones que llenan los platos de la torre son más ligeras cuanto más alto esté el plato dentro de la torre.

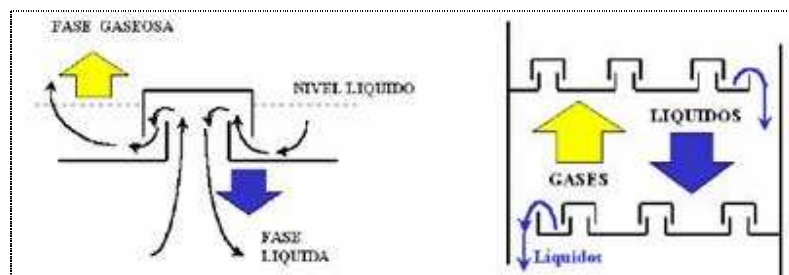
En cada plato los vapores de la parte inferior pasan a través de perforaciones o válvulas de borboteo; esto permite que los vapores burbujeen en el líquido contenido en los platos, causando algo de condensación y facilitando los fenómenos de transferencia de masa, al aumentar el área de contacto entre las fases.





**Figura 2 Perfil de temperatura en una torre de destilación atmosférica**

Los platos tienen un sistema de rebose que permite que el excedente del líquido del plato pase a través de un bajante y llegue al plato inferior; de esta manera se asegura que exista siempre un nivel de líquidos adecuado en cada plato, también la se producirá un re-evaporación de una parte del líquido debido a que la temperatura del plato inferior es mayor que la del superior. La evaporación, condensación y contacto se repite a lo largo de toda la torre.



**Figura 3 Contacto líquido vapor en los platos de la torre.**

Las fracciones requeridas se retiran de los platos de extracción, cuya altura en la torre se calcula en el diseño de la misma.

En algunas ocasiones el crudo es “Topped” lo que significa retirar por destilación las fracciones livianas, dejando un residuo pesado que será objeto de destilación al vacío. En consecuencia, en una “**Planta Topping**” se obtienen fracciones livianas del crudo tales como gasolinas y/o diesel por ejemplo, mediante la destilación del crudo.

## **1.2. Corrosión en el equipo de destilación**

El petróleo crudo contiene siempre agua, sales inorgánicas, sólidos suspendidos y trazas de metales pesados; contaminantes que pueden agudizar la corrosión del sistema.

Los problemas en la unidad de destilación, causados por la presencia de sales en el crudo se pueden resumir de la siguiente manera:

- Depósito de sales
- Contaminación de los productos residuales
- Corrosión de la unidad de destilación (Torre o columna de destilación)

En las refinerías se busca remover los contaminantes del crudo para minimizar la deposición de sales y sedimentos en los platos de la columna de destilación y la corrosión en el domo de la torre.

La corrosión ácida, en la refinería, se manifiesta principalmente en las torres de destilación de crudos y gases ligeros. El ácido clorhídrico y el sulfuro de hidrógeno se forman durante la calefacción del crudo en la torre de destilación primaria (atmosférica).

De la Rive en 1830 pudo demostrar que la corrosión de los metales en medio ácido, debía ser ocasionada porque en la superficie del metal, se forman puntos anódicos y catódicos que se corroen y puntos catódicos en los que se desprenden hidrógeno. Este mecanismo se ha precisado a la vez, mediante estudios electroquímicos y de corrosión, que han conducido a la noción de la disolución homogénea de los metales. Con ello se puede entender porque un metal se corroe en medio ácido, aún cuando la superficie del mismo carezca de heterogeneidades que ocasionen la formación de zonas anódicas y/o catódicas.<sup>1</sup>

Uno de los compuestos que mayor efecto tiene en la corrosión del equipo de destilación, es el cloruro de hidrógeno formado por hidrólisis de los cloruros de calcio y magnesio. El cloruro de hidrógeno asciende a través de la columna hasta llegar a la zona de condensación donde se transforma en ácido clorhídrico al entrar en contacto con agua condensada.

La mayoría de las sales presentes en la salmuera son cloruros, en general se distribuyen de la siguiente manera:

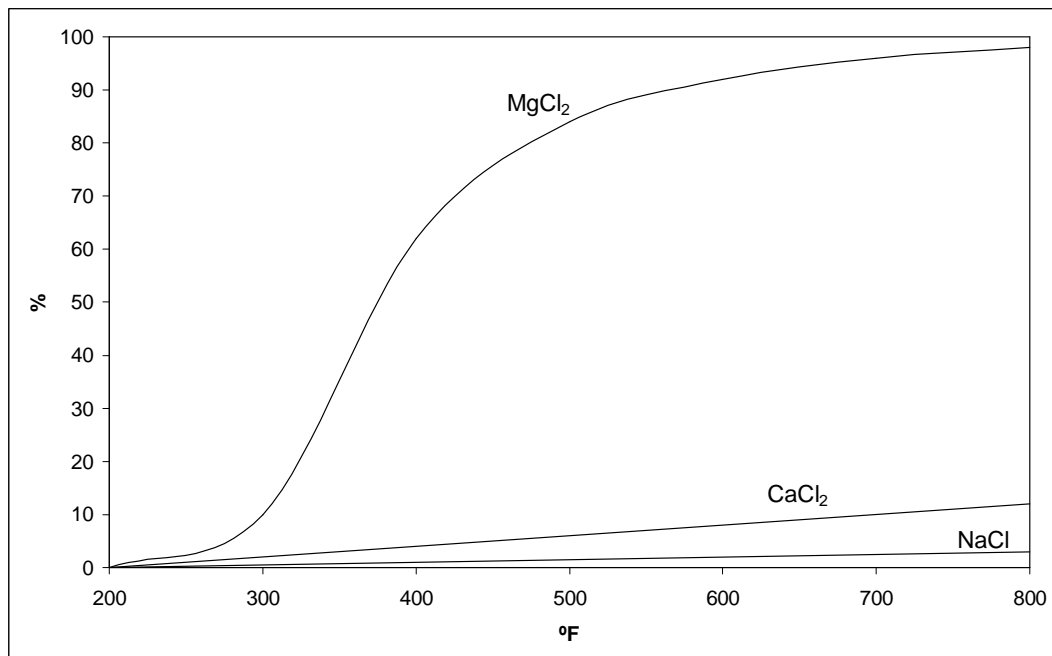
---

<sup>1</sup> Pierre Wuithier; EL PETRÓLEO REFINO Y TRATAMIENTO QUÍMICO

**Tabla 1 Distribución de cloruro en la salmuera<sup>2</sup>**

Cloruro de:	Porcentaje
Sodio	85 % a 90 %
Calcio	10 % a 15 %
Magnesio	

Los cloruros de calcio y magnesio se encuentran en relación 3 a 1.



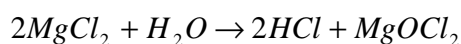
**Gráfico 1 Hidrólisis de cloruros en función de la temperatura.**

La hidrólisis es una reacción química y como tal depende de la temperatura; no todos los cloruros se hidrolizan en igual proporción a la misma temperatura como lo muestra el gráfico 4. Del gráfico podemos decir que el cloruro metálico menos hidrolizable es el cloruro de sodio.

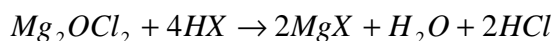
<sup>2</sup> Villacrés Jaime; Optimización del sistema de desalado En la refinera Estatal de Esmeraldas

La reacción de hidrólisis de los cloruros de calcio y magnesio puede representarse como sigue:

### **Ecuación 1 Reacción de hidrólisis de cloruros de magnesio y calcio**

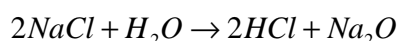


Puede ocurrir también que ácidos orgánicos presentes originen otra reacción, en la que también se produce cloruro de hidrógeno. En la ecuación X representa el radical orgánico del ácido<sup>3</sup>



Como se ve en las ecuaciones anteriores por cada molécula de cloruros de calcio o magnesio se producen dos moléculas de cloruro de hidrógeno a diferencia de lo que ocurre con la hidrólisis del cloruro de sodio, en esta reacción se produce una molécula de cloruro de hidrógeno por cada molécula de cloruro.

### **Ecuación 2 Hidrólisis del cloruro de sodio**

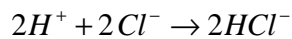
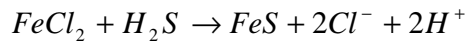
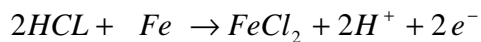


Trazas de H<sub>2</sub>S aceleran la corrosión debida al HCl, esto se debe a una reacción cíclica que ocurre en el sistema de vapores y condensados. El sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) se forma a partir de la degradación de los compuestos de azufre en el crudo, cuando se lo expone a altas temperaturas y al agua en el proceso de refinación.

En este sistema el HCl ataca al hierro de la tubería formando cloruro ferroso, que al ponerse en contacto con el H<sub>2</sub>S precipita sulfuro ferroso, liberando el cloruro de hidrógeno (HCl)

---

<sup>3</sup> Pierre Wuithier; EL PETRÓLEO REFINO Y TRATAMIENTO QUÍMICO. Villacrés Jaime; Optimización del sistema de desalado En la refinería Estatal de Esmeraldas



El ataque por HCl tiene lugar solamente en los puntos en los cuales exista humedad. La alta solubilidad del HCl en el agua hace que se alcance un valor bajo de pH muy rápidamente; por esta razón los equipos mas vulnerables son aquellos en los que exista la posibilidad de condensación del agua, por ejemplo: condensadores, intercambiadores, platos cercanos al domo de la torre de destilación, líneas de transferencia y acumuladores de producto.

### 1.3. Procedimientos para controlar la Corrosión<sup>4</sup>

Existen varios procedimientos que pueden ser usados con el fin de reducir los problemas de corrosión en la unidad de destilación, causados por las impurezas del crudo. En general se puede agrupar los procedimientos de mitigación de la corrosión como sigue:

- Eliminación y/o neutralización previa
  - a. Desalado de petróleo crudo
  - b. Adición de sosa cáustica (NaOH)
- Control Interior
  - c. Neutralizantes
  - d. Inhibidores
- Metalurgia de los equipos

---

<sup>4</sup> Pierre Wuithier; EL PETRÓLEO REFINO Y TRATAMIENTO QUÍMICO,

### **1.3.1.Desalado del Petróleo crudo**

El desalado del crudo es el primer paso en el proceso de refinación, para reducir la corrosión y el ensuciamiento de los equipos y prevenir el envenenamiento de los catalizadores en las unidades de procesamiento.

El crudo que llega a la refinería, procedente de los sitios de producción contiene agua en concentración que pueden variar de 0.2 % a 0.6 %<sup>5</sup>, este remanente de agua consiste en numerosas gotitas dispersas en el seno del crudo.

El agua residual es la fuente de sales minerales en el petróleo crudo. Las sales más comunes que se pueden encontrar son los cloruros, bicarbonatos, sulfatos de sodio, magnesio y calcio; sin embargo esto puede cambiar dependiendo de la localidad.

Las sales minerales presentes en el crudo pueden encontrarse como cristales solubilizados en el agua emulsionada, productos de corrosión y compuestos órgano-metálicos como los naftenos.

En la industria petrolera el contenido de sal del crudo se mide en libras de cloruros, expresando el valor como libras de cloruro de sodio equivalente por cada mil barriles de crudo (PTB por sus siglas en inglés)

El desalado de crudo reduce la corrosión corriente abajo del proceso (tuberías, bombas, intercambiadores) y la contaminación de los productos obtenidos, haciendo económicamente rentable la operación del sistema ya que aumenta la vida útil del equipo.

Para un mejor entendimiento del proceso de desalado lo podemos dividir en los

---

<sup>5</sup> Departamento producción AEC Ecuador Ltd.

siguientes pasos:

### **1.3.1.1. Inyección de agua de dilución o lavado al crudo**

Se inyecta agua a la corriente de crudo, con el fin de disolver las impurezas; principalmente las sales inorgánicas presentes en el crudo.

El agua que se adiciona al crudo debe ser tan pura como sea posible o por lo menos de una salinidad (contenido de sales) menor que la de la salmuera que está dispersa en el crudo, para que tenga la capacidad de disolver la mayor cantidad de sales presentes en el crudo.

Dureza permanente de de máximo 85 ppm  $\text{CaCO}_3$ , para prevenir incrustaciones en los intercambiadores de calor de pre-calentamiento del agua. El pH del agua se recomienda entre 6 y 8. La inyección de agua fuertemente ácida o alcalina podría dar como resultado la formación de compuestos que estabilicen la emulsión formada en el mezclado de las fases crudo-agua.

En resumen, las características generales que debe cumplir el agua de lavado son:

- Bajo contenido de sales
- Dureza permanente de máximo 85 ppm  $\text{CaCO}_3$
- pH en el rango entre 6 y 8

La cantidad de agua de dilución requerida en el proceso, generalmente está entre 2% y 7% en volumen del flujo de crudo alimentado al desalador.<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup> Estudio del sistema de deshidratación en la planta Samaria II; PEMEX



### 1.3.1.2. Mezclado del crudo con el agua de dilución

El mezclado mecánico se realiza con el fin de que el agua de dilución, entre en contacto con la mayoría de las impurezas presentes en el crudo. Una de las principales consecuencias del mezclado, es la formación de una emulsión agua-crudo. Para realizar el mezclado de las fases crudo y agua, se utiliza un mixer (arreglo mecánico en la línea), que se compone de un mezclador estático y una válvula tipo globo. Un esquema del mixer se muestra en el gráfico 5.

En la práctica, un completo mezclado entre el agua de lavado (dilución) y las gotitas de salmuera dispersas en el crudo no es posible. La eficiencia de mezclado del agua y las gotitas de salmuera, varía con el volumen de agua de dilución, la naturaleza del crudo y la concentración de la salmuera en el mismo.<sup>7</sup>

Se utiliza la caída de presión entre la succión del mezclador estático y la descarga de la válvula tipo globo, como una medida de la energía de mezcla aplicada al sistema.

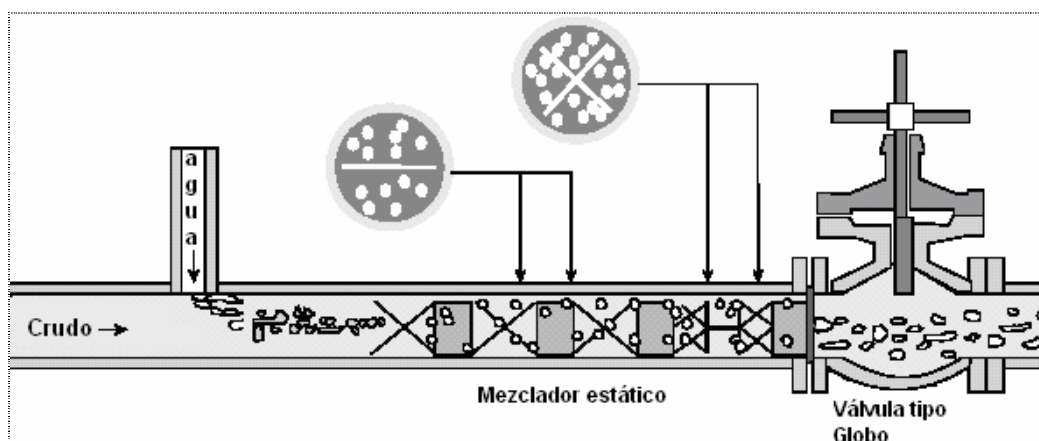


Figura 4 Esquema del mixer del desalador

<sup>7</sup> Reduction of Corrosion through Improvements in Desalting; K. Warren; NALCO

## **Emulsiones Agua en Petróleo Crudo<sup>8</sup>**

La emulsión es un sistema de dos fases que consta de dos líquidos parcialmente miscibles, uno de los cuales es dispersado en el otro en forma de glóbulos. La fase dispersa, discontinua o interna es el líquido desintegrado en glóbulos. El líquido circundante es la fase continua o externa.

El agua y la mayoría de hidrocarburos son en general, inmiscibles entre si. Las solubilidades de los hidrocarburos en el agua son bajas, pero sus valores varían desde 0.0022 ppm para tetradecano hasta 1760 ppm de benceno en agua.<sup>9</sup>

La presencia del doble enlaces carbono-carbono en algunos hidrocarburos (aromáticos, alcanos, alquenos, etc.) incrementan la solubilidad de estos en el agua.

El agua es muy poco soluble en hidrocarburos saturados, y su solubilidad disminuye a medida que aumenta el peso molecular del hidrocarburo.

No todos los líquidos pueden formar emulsiones entre si. Para que una emulsión estable se forme existen tres requisitos principales:

- Dos líquidos inmiscibles
- Suficiente agitación para dispersar un líquido en pequeñas gotitas.
- Un emulsificante para estabilizar las gotas dispersas.

Cuando se cumplen las primeras dos condiciones antes mencionadas, dos líquidos inmiscibles forman una emulsión, pero esta no es estable sin la presencia de los agentes estabilizadores o emulsificantes.

Algunos emulsificantes son agentes de superficie o surfactantes. Las moléculas de

---

<sup>8</sup> Estudio del sistema de deshidratación en la planta Samaria II; PEMEX

<sup>9</sup> Internet

un surfactante son anfipáticas, es decir una parte de su estructura es hidrófila y otra es lipofílica. Las moléculas del surfactante se alinean en la interfase crudo-agua y estabilizan la emulsión debido a los siguientes fenómenos:

- Reduce la tensión superficial de las gotas de agua presentes en el crudo.
- Forman una barrera viscosa en la interfase del sistema “inhibiendo” la coalescencia de las gotas de agua.

Las partículas sólidas muy finas pueden actuar como emulsificantes, la condición para esto es que las partículas sólidas sean de tamaño menor al de las gotas dispersas y deben ser humedecidas por el crudo y el agua.

Las finas partículas sólidas se concentran en la superficie de las gotas, formando una barrera física que limita la coalescencia de las mismas. Usualmente los surfactantes están adheridos a las partículas sólidas lo que brinda mayor estabilidad a la emulsión.

Los ejemplos más comunes de emulsificantes sólidos en los sistemas agua-crudo son el sulfuro de hierro, los silicatos y las arcillas.

En la industria petrolera las emulsiones del tipo agua-crudo (agua fase dispersa) son llamadas “emulsiones regulares”, mientras que las emulsiones crudo-agua (crudo fase dispersa) se denominan “emulsiones inversas”.

En la práctica no es común la formación de emulsiones múltiples pero pueden existir emulsiones del tipo “agua-crudo-agua” o “crudo-agua-crudo” en las últimas pequeñas gotas de crudo están inmersas en gotas de agua que están dispersas en una fase continua de crudo.

En las emulsiones regulares la fase dispersa esta constituida principalmente por agua "salada", sin embargo se pueden encontrar en ella sólidos tales como: arcillas, arenas, productos de corrosión, etc.

Un gran número de sustancias pueden actuar como emulsificantes, podemos agruparlos según su naturaleza como sigue:

- Compuestos naturales de superficie activa: asfaltenos, resinas, ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y surfactantes de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos: arcilla, arena, lodos de perforación, productos de corrosión, asfaltenos y parafinas precipitados, etc.
- Químicos añadidos en la producción: inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes, humectantes, etc.

### **1.3.1.3. Deshidratación (Tratamiento de la emulsión)**

Para separar el crudo de la salmuera diluida.

Existen diferentes métodos para el tratamiento de la emulsión formada en el proceso de mezcla, y es aquí donde se diferencian los diferentes procedimientos de desalado; a lo largo del tiempo se han desarrollado los siguientes.

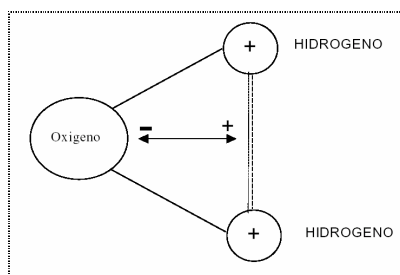
- Desalado por sedimentación
- Desalado por Filtración
- Desalado Químico
- Desalado Eléctrico

En las refinerías de petróleo, el procedimiento de desalado utilizado para eliminar las

impurezas del crudo es el desalado eléctrico. En el presente trabajo se describe solamente el desalado eléctrico.

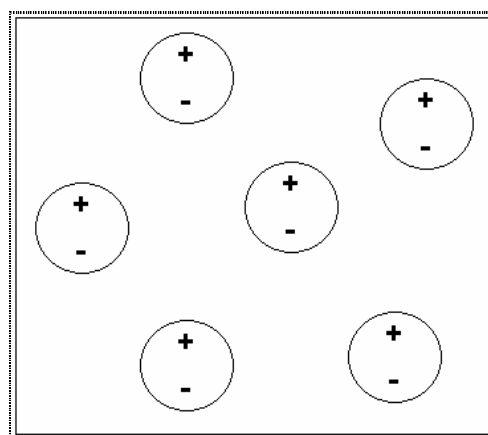
### Desalado Eléctrico

La molécula de agua es polar, por lo tanto se ve afectada por la acción de un campo eléctrico, por esta la coalescencia de las gotas de agua en el seno del crudo, aumenta cuando se aplica un campo eléctrico. De aquí su aplicación en el tratamiento de emulsiones.



**Figura 5 Esquema de una molécula de agua**

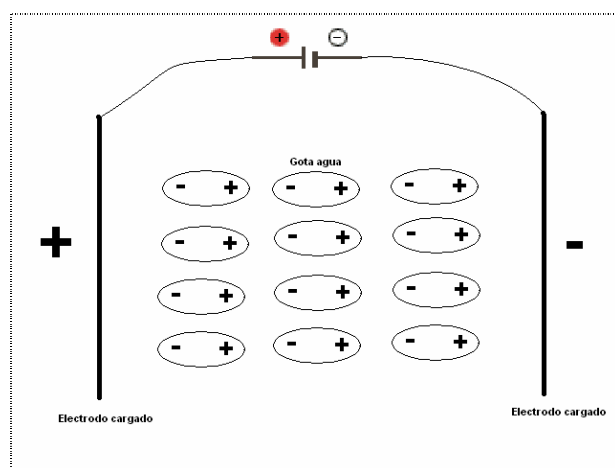
El gráfico 7 muestra solamente un esquema de cómo estarían dispuestas las gotas de agua sin la presencia de un campo eléctrico.



**Figura 6 Gotas de agua de acción de un campo eléctrico**

Debido a su polaridad, las gotas de agua se alinean en presencia del campo eléctrico, con su carga negativa orientada al electrodo positivo cargado y viceversa.

El campo eléctrico aplicado origina la concentración de las cargas y el alargamiento de las gotas de agua, en forma esferoide-ovalada, promoviendo el contacto agua-agua por el estiramiento y el consecuente aumento del área interfacial en los polos de las gotitas.



**Figura 7 Gotas de agua alineadas por efecto de un campo eléctrico**

Si la fuerza eléctrica de atracción aplicada es suficiente para romper la interfase agua-crudo y permitir que las fuerzas intermoleculares de atracción de los sistemas agua-agua se conviertan en efectivas, las gotitas coalescen formando gotas cada vez más grandes.<sup>10</sup>

La fuerza de atracción entre dos gotas de agua cercanas, bajo la influencia de un campo eléctrico, debido a los dipolos inducidos, estará dada por la siguiente

<sup>10</sup> Villacrés Jaime; Optimización del sistema de desalado En la refinería Estatal de Esmeraldas ; Reduction of corrosion Improvements in desalting; K. Warren; NALCO

ecuación:

**Ecuación 3 Fuerza de atracción entre gotas de agua en un campo eléctrico**

$$F = \frac{K E^2 r^6}{d^4} \quad \text{Donde:}$$

F = Fuerza de atracción entre las gotas [N]

E = Campo eléctrico entre los electrodos, [V/m]

K = Constante dieléctrica,  $3.09 \cdot 10^{-12}$ [N/V<sup>2</sup>]

r = Radio de la gota, [m]

d = Distancia entre centros de las gotas, [m]

Como se puede ver en la ecuación anterior la relación d/r, es la más importante. Conforme las gotas aumentan en tamaño y se aproximan unas con otras, la fuerza de atracción entre ellas llega a ser más grande, coalesciendo rápidamente.

La tecnología para floculación inducida, utiliza corriente alterna. El desarrollo de esta tecnología se dio primero en la precipitación de sólidos con corriente continua, con el paso de los años se cambio a corriente alterna para evitar electrolisis de las fases y reducir la corrosión galvánica que puede ser producida por la aplicación de campos eléctricos utilizando corriente continua.

El rápido cambio en la polaridad que se da en circuitos de corriente alterna (60 Hz en Ecuador), previene cualquier reacción eléctricamente inducida de tal manera que los productos de las reacciones no tienen tiempo para la difusión en el medio.

La eficiencia de la electro-floculación depende de la difusión de las gotitas de agua

en el seno del crudo, es decir va a estar relacionado directamente con la viscosidad de la fase continua.

Debido al cambio de polaridad en los electrodos al usar corriente alterna, las gotas de agua tienden a oscilar y orientarse en función de la dirección de las líneas de fuerza del campo eléctrico. Una ventaja que brinda el uso de corriente alterna en el desalado de crudo, es la oscilación y deformación que sufren las gotas de agua, debido a este fenómeno se produce la ruptura de cualquier film estabilizador de la emulsión que pueda estarse formando.

Este proceso podría denominarse químico eléctrico, ya que contempla la adición de un demulsificante para facilitar la coalescencia de las gotas de agua provocada por acción del campo eléctrico aplicado.

#### 1.3.1.4. Equipo de Desalado (Desaladores corriente alterna)

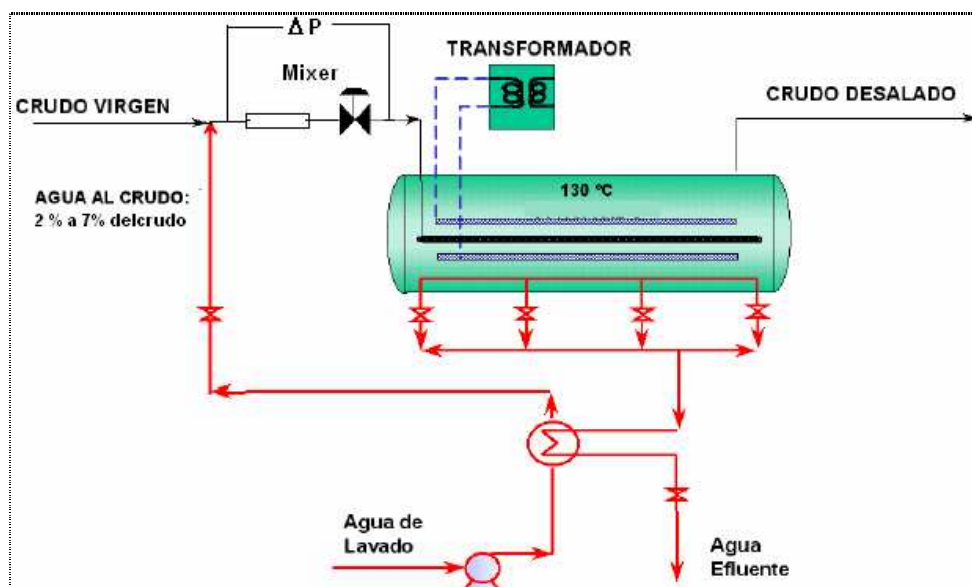


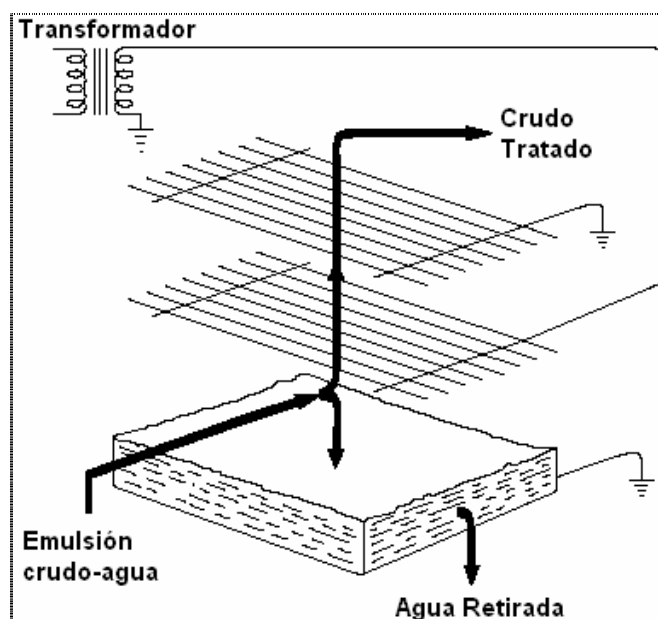
Figura 8 Desalador electrostático de corriente alterna



Como se explicó anteriormente, en general, el proceso de desalado consiste en mezclar agua con el crudo para “lavar” las sales y luego separar las fases agua y crudo. El gráfico 9 muestra un esquema típico del equipo de desalado electrostático.

El desalador es un tanque cilíndrico dispuesto horizontalmente. Los desaladores están equipados con un distribuidor del flujo de entrada en la parte inferior del tanque y un colector de crudo tratado en la parte superior.

Además se tiene tomas para muestreo a diferentes alturas del tanque, para monitorear la altura de la interfase crudo agua en el interior.



**Figura 9 Sistema de floculación electrostático. Interior del desalador**

Los desaladores de corriente alterna utilizan un arreglo de rejas o mallas cargadas dispuestas horizontalmente, para establecer un campo eléctrico dentro del tanque.

La separación entre las mallas cargadas está entre 6 y 8 pulgadas.

El crudo emulsionado es introducido cerca de la interfase crudo agua del tanque, fluye hacia arriba a través de las mallas cargadas, atravesando el campo eléctrico para luego llegar hasta el colector.

La función principal del distribuidor del flujo de entrada es asegurar que la emulsión atraviese el área total de las mallas cargadas, con esto se obtiene un mayor tiempo de residencia de la emulsión dentro del campo eléctrico. Resultado de esto se tendrá mayor polarización de las gotas de agua y habrá más tiempo para la aproximación de los flóculos de agua por la atracción entre los dipolos inducidos.

La diferencia de potencial entre las mallas cargadas del equipo de desalado se encuentra generalmente entre 16KV y 20 KV.

### **1.3.2. Inyección de hidróxido de sodio**

En la práctica no es posible eliminar la totalidad de las sales contenidas en el crudo, ya que la eficiencia de estos equipos no es del 100 %. La distribución de las gotitas de salmuera en el crudo de entrada al proceso de desalado disminuye la posibilidad de que el agua de lavado entre en contacto con la totalidad de las gotitas.

Las sales presentes en el “crudo desalado”, aún pueden causar problemas de corrosión en el equipo de destilación.

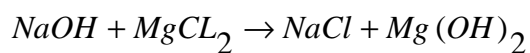
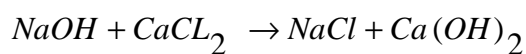
Una solución cáustica puede ser inyectada a la salida del desalador para transformar los cloruros de calcio y magnesio en cloruros de sodio. En el gráfico 4 se puede apreciar que el cloruro de sodio es menos hidrolizable que los cloruros de magnesio y calcio. La hidrólisis de los cloruros de magnesio y calcio, producen 2 moléculas de

HCl por cada molécula de cloruro hidrolizado a diferencia del cloruro de sodio, en cuya hidrólisis se produce solamente 1 molécula de HCl por cada molécula de cloruro hidrolizado.

En otras palabras, el cloruro de sodio tiene una constante de hidrólisis menor que las otras sales, razón por la cual, se minimiza la generación de cloruro de hidrogeno y por ende el ataque corrosivo a la unidad de destilación.

Al agregar hidróxido de sodio (NaOH) al crudo, la sustitución se lleva a cabo según las siguientes reacciones.

**Ecuación 4 Sustitución de los cloruros de calcio y magnesio por cloruro de sodio.**



### **1.3.3.Control Interior (Inhibidores de corrosión)**

Los inhibidores de la corrosión son aditivos químicos que agregados al medio corrosivo en muy pequeñas cantidades producen una disminución de la velocidad de corrosión del metal o aleación en servicio. Algunos inhibidores interfieren con la reacción anódica, con la catódica o con ambas.

Son usualmente utilizados para inhibir la corrosión general pues la mayoría no son efectivos para prevenir la corrosión localizada, tal como la corrosión en hendiduras y la corrosión por picaduras. Los inhibidores generalmente interactúan con la superficie

metálica de alguna manera: para formar una película pasiva, una película barrera de inhibidor adsorbido que puede ser muy delgada o una capa barrera gruesa de productos de reacción o inhibidor.

También pueden actuar directamente sobre el medio neutralizándolo o disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto. Los inhibidores tienen una concentración crítica que debe ser alcanzada o excedida para que sean efectivos, y en algunos casos para evitar que el inhibidor empeore el proceso corrosivo. Consecuentemente, la adición del inhibidor debe ser frecuentemente monitoreada y la corrosividad del medio chequeada continuamente utilizando las técnicas adecuadas.

#### **1.3.3.1. Filmogénicos**

Son compuestos orgánicos semipolares de alto peso molecular; generalmente aminas, sales de aminas o mezclas de estas. La parte polar de estas moléculas, el radical amina, se adhiere al material metálico mientras que la cadena del hidrocarburo forma una barrera hidrofóbica contra los precursores de corrosión.<sup>11</sup>

Actúan como una barrera entre el metal y el medio corrosivo, por la precipitación de un compuesto sobre la superficie. Pueden cubrir la zona anódica, la catódica o ambas. Se adsorben en la superficie física o químicamente.

La eficiencia de un inhibidor depende de factores tales como el pH del medio y su concentración. La mayoría de los inhibidores de este tipo trabajan bien en pH cercano a la neutralidad.

Otro factor a tomar en cuenta, es la dosificación de la cantidad adecuada de

---

<sup>11</sup> R.P. Chesluk; ADITIVOS EN EL PETRÓLEO; Lubrication, Vol. 54, N°8, 1968

inhibidor. Cuando la cantidad de inhibidor es insuficiente la velocidad de corrosión no disminuye, debido a que el vapor y el condensado pueden hacer desaparecer la película; es necesario suministrar la cantidad de químico adecuada para mantener la película del inhibidor.<sup>12</sup>

La adecuada dispersión del filmogénico en los vapores del domo es fundamental para asegurar su eficiente utilización. Si el inhibidor no es suficientemente disperso a lo largo de las paredes de la tubería, se podría tener un efecto adverso como lo es la corrosión localizada de los sitios donde el filmogénico no se adhirió a las paredes del tubo.

### **1.3.3.2. Neutralizantes**

La corrosión ácida en el equipo de destilación puede ser disminuida neutralizando el ácido clorhídrico formado. En la práctica se busca tener que las aguas condensadas tengan valores de pH entre 6.5 y 7.<sup>13</sup>

Los neutralizantes reducen la velocidad de corrosión por la disminución de la concentración de  $H^+$ .

Controla pequeñas cantidades de HCl,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ , ácidos orgánicos y otros que pueden formarse localmente. Si se utiliza en sistema donde hay formación de condensados ácidos a partir de vapores, el inhibidor debe estar presente en el condensado, por lo que debe tener las mismas propiedades que el ácido.

Este tipo de químicos se inyectan en la línea de los vapores del domo de la torre con

---

<sup>12</sup> Villacrés Jaime; Optimización del sistema de desalado En la refinería Estatal de Esmeraldas

<sup>13</sup> Pierre Wuitier; Refino y Tratamiento Químico; Corrosion.

la finalidad de controlar el pH, para minimizar la corrosión en el sistema de condensados.

En la mayoría de unidades de destilación el pH es controlado por ajuste manual de la razón de alimentación del neutralizante, tomando como base para esto muestras tomadas en el lugar.

Una alternativa para el control del pH es el uso de aminas, lo más común es encontrar etanol-amina, en un neutralizante.

#### **1.4. Medida de la Velocidad de corrosión.**

##### **1.4.1. Probetas de Resistencia Eléctrica**

Las probetas de corrosión de resistencia eléctrica son comúnmente usadas en la industria petrolera y de químicos, así como en otros ambientes en los cuales la velocidad de corrosión es requerida. Para determinar la velocidad de corrosión mediante cupones, estos deben ser removidos del sitio y llevados al laboratorio por el contrario con las probetas la velocidad de corrosión puede ser determinada sin que estas sean removidas.

Las probetas son usadas en medios conductivos, como en medios no conductivos tales como gases, aceites y atmosféricos.

##### **1.4.1.1. Principio de Operación**

El principio básico de operación de estos equipos está basado en el cambio de resistencia de un elemento de la probeta cuando es expuesto a un medio corrosivo.

La resistencia eléctrica de un metal a aleación se puede definir de la siguiente manera:

$$R = r \cdot \frac{L}{A}$$

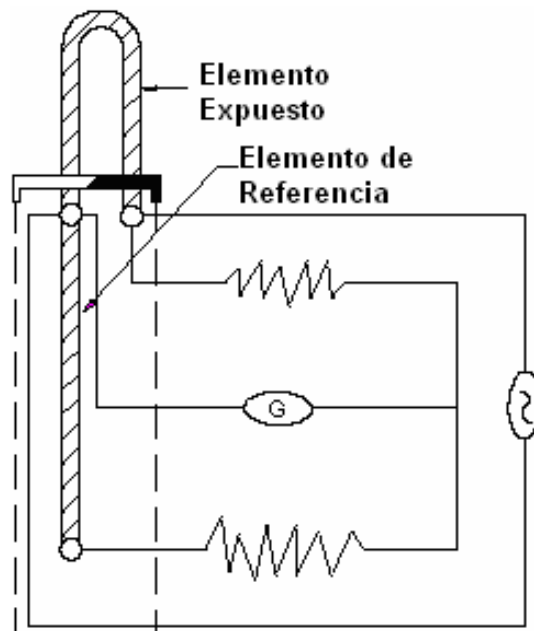
L = Longitud del elemento

A = Área de la sección transversal

r = Resistencia específica del material

La reducción de la sección transversal del elemento usado en la probeta de corrosión puede acompañarse de un incremento proporcional en la resistencia eléctrica del elemento.

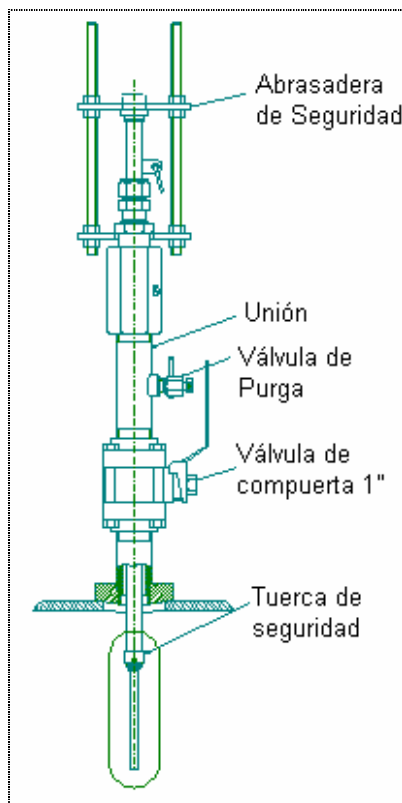
En general las probetas de corrosión tienen un elemento que está expuesto al medio corrosivo y un elemento de referencia protegido en el interior de la misma.



**Figura 10 Esquema de medida probeta de resistencia eléctrica**

El electro de referencia de la probeta sirve para verificar que la probeta se encuentre en buen estado.

Para medir la velocidad de corrosión se utiliza un equipo de monitoreo, "corrosómetro" que se conecta a la probeta.



**Figura 11 Esquema de una probeta de resistencia eléctrica**

#### **1.4.2. Probetas de Polarización Lineal<sup>14</sup>**

Es una técnica electroquímica utilizada para monitorear la velocidad de corrosión por medida directa en tiempo real. El uso de este instrumento se limita a líquidos conductivos, en general se usa en la medida de corrosión en medios acuosos.

La medida de la resistencia a la polarización es usada para identificar picos en la

<sup>5 14</sup> Metal Samples; CORRPRO Companies Inc.; Catalog IX 6a.



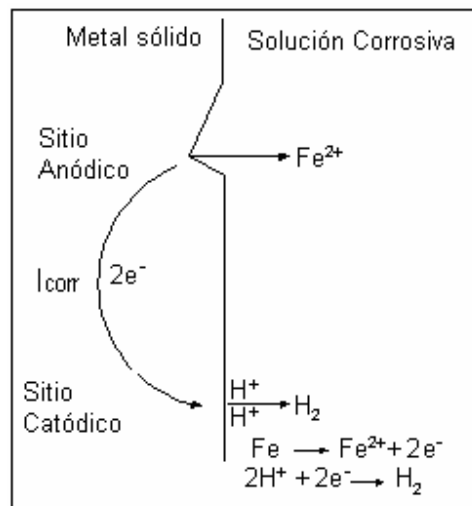
velocidad de corrosión e iniciar acciones de remediación, debido al corto tiempo de respuesta que este brinda.

Algunas aplicaciones de esta técnica se enumeran a continuación:

- Sistemas de enfriamiento de agua.
- Agua potable y sistemas de distribución
- Sistemas de tratamiento de aguas residuales
- Fabricación de pulpa y papel
- Producción de hidrocarburos que contienen agua libre

#### 1.4.2.1. Principio de Operación

El mecanismo electroquímico de la corrosión requiere de sitios anódicos y catódicos que estén conectados entre sí por un medio electroquímico. Los sitios anódicos y catódicos pueden estar ubicados muy cerca entre sí incluso en la misma superficie metálica; un ejemplo de esto se puede ilustrar en el siguiente gráfico que representa la corrosión de hierro en medio ácido.



**Figura 12 Corrosión de hierro en medio ácido**

La corriente de corrosión generada por el flujo de electrones desde el ánodo al cátodo, puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión aplicando una versión modificada de la ley de Faraday:

$$C = \frac{I_{CORR} \times E}{A \times D} \times 128.67 \quad (1)$$

Donde:

C = Velocidad de corrosión "mili pulgadas por año" (MPY por sus siglas en inglés)

E = Peso equivalente del metal (g)

A = Área de corrosión del electrodo (cm<sup>2</sup>)

d = Densidad del metal que se corroe (g/cm<sup>3</sup>)

Sin embargo los sitios anódicos y catódicos están cambiando constantemente de posición y pueden existir en cualquier lugar de la superficie conductora, lo que hace imposibles medir directamente la corriente de corrosión  $I_{CORR}$ .

Al aplicar un potencial externo al sistema ( $\Delta E$ ) se produce una corriente  $\Delta I$  que puede ser medida con el electrodo de corrosión. El comportamiento de la corriente externa aplicada, al igual que el valor de la corriente de corrosión está gobernado por el grado de dificultad con que los procesos anódicos y catódicos tienen lugar.

Pequeñas diferencias de potencial impuesto externamente, pueden producir una intensidad de corriente que se puede medir en el electrodo de corrosión. La mayor dificultad de este procedimiento son los pequeños valores de la corriente de corrosión  $I_{CORR}$  y de " $\Delta I$ " para una diferencia de potencial " $\Delta E$ ".

De hecho, a valores pequeños de diferencia de potencial e intensidad de corriente ( $\Delta E$  y  $\Delta I$  respectivamente), existe proporcionalidad entre los parámetros antes mencionados y la corriente de corrosión y en consecuencia a la velocidad de corrosión.

La relación es dada en una derivación teórica de la ecuación de Stern-Geary

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{2.3 I_{CORR} (b_a + b_c)} \quad (2)$$

$b_a$  y  $b_c$  son constantes empíricas de la velocidad de corrosión, las constantes de Tafel.

Simplificando la relación tenemos:

$$I_{CORR} = \Delta I / \Delta E \times \text{constante} \quad (3)$$

El valor  $\Delta E / \Delta I$  se conoce como resistencia a la polarización. En principio es fácilmente cuantificable, colocando un segundo electrodo (electrodo auxiliar) en el líquido, conectándolo al electrodo de corrosión (de prueba) a través de una fuente de poder externa. Se muestra el esquema del equipo en el gráfico a continuación.

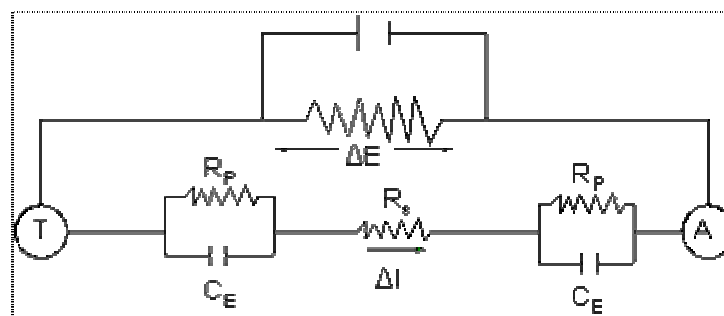


Figura 13 Esquema de un equipo de polarización lineal de dos electrodos

$R_p$  = Resistencia a la polarización

$R_s$  = Resistencia de la solución

$C_E$  = Capacitancia del electrodo

El potencial aplicado, en este esquema simple de dos electrodos de medida, es el requerido

para vencer tanto la resistencia de la solución como la de polarización en las reacciones de corrosión.

En consecuencia la resistencia de polarización está sobre estimada debido a la presencia de la resistencia de la solución “ $I \cdot R_s$ ”, de aquí que la velocidad de corrosión será sub-estimada por este valor. La velocidad de corrosión viene dada por:

$$C_M = \frac{C_A 2R_p}{2R_p + \Delta I(R_p)} \quad (4)$$

Donde:

$C_M$  = Velocidad de corrosión medida

$C_A$  = Velocidad de corrosión verdadera

La resistencia de la solución hace que el esquema de medida con dos electrodos sea válido únicamente en sistemas metal/medio con bajas velocidades de corrosión y baja resistencia de la solución.

El error producido en la medida de la resistencia de polarización debido a la resistencia de la solución puede ser reducido utilizando un sistema de medida que utiliza tres electrodos, usando circuitos separados para medir  $\Delta E$  y  $\Delta I$ .

El circuito en el cual se mide  $\Delta E$  está hecho con un alto valor de impedancia con lo que la resistencia de la solución tiene un efecto despreciable en el potencial aplicado al electrodo de prueba.

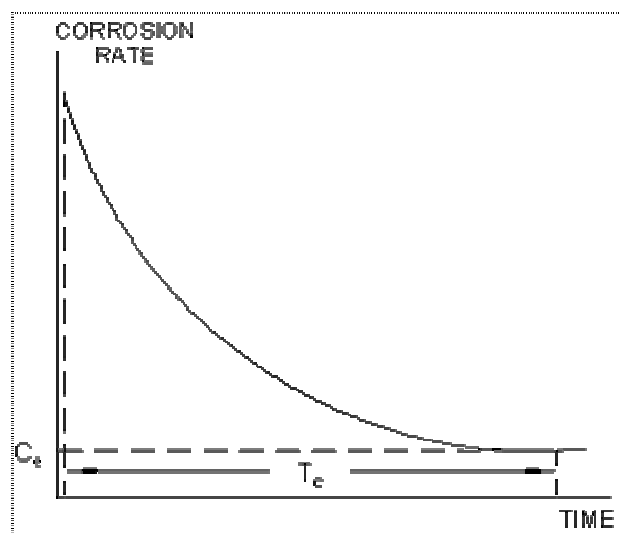
Para la medida de la intensidad hay que procurar que el voltaje entre el electrodo de referencia y el electrodo de prueba sea nulo. Después de esto se introduce el electrodo

auxiliar “A” cerca al electrodo de prueba, existirá una corriente que fluya entre el electrodo auxiliar y el electrodo de prueba, la corriente se incrementará hasta que la diferencia de potencial sea de 10 mV respecto al electrodo de referencia.

La corriente requerida para sostener los 10 mV de diferencia de potencial es proporcional a la velocidad de corrosión del electrodo.

Una diferencia de potencial de 10 mV, cae dentro de los límites de la relación lineal entre  $I_{corr}$  y  $\Delta E/\Delta I$ . Adicionalmente este valor es lo suficientemente pequeño<sup>15</sup> como para no causar perturbaciones significativas y/o permanentes en el sistema de corrosión, con lo que la medida queda validada.

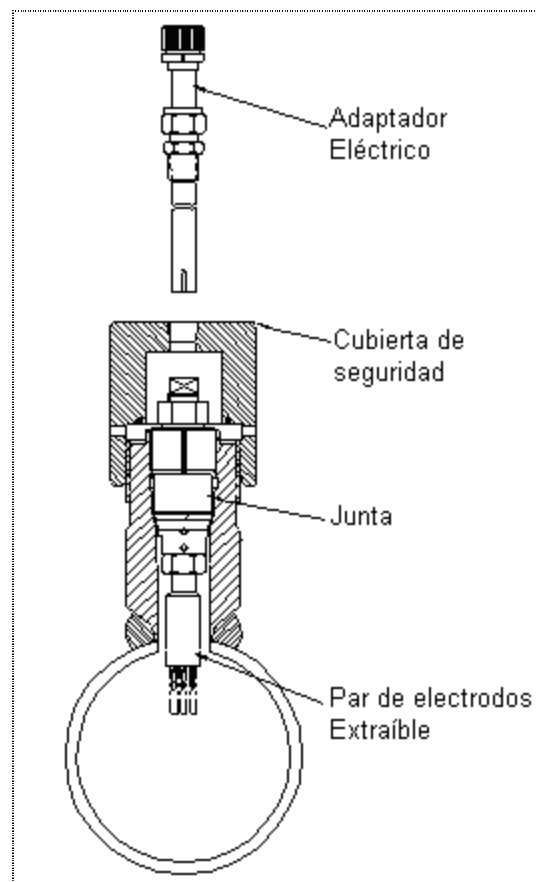
El efecto capacitivo que existe en algún grado en los electrodos de corrosión, hacen que la velocidad de corrosión medida tenga una tendencia de disminución en función del tiempo, este efecto se muestra en la figura siguiente:



**Figura 14 Medida Velocidad de corrosión en probetas de polarización lineal**

<sup>15</sup> Metal Samples; CORRPRO Companies Inc.; Catalog IX 6a.

El valor verdadero de la velocidad de corrosión es el valor de equilibrio mostrado en el gráfico como “Ce”, que se obtiene después de un intervalo de tiempo  $T_c$  de haber conectado el equipo. Este retraso en la medida varía dependiendo de las características del sistema metal-medio. El retraso de medida puede ir desde 30 segundos hasta algunas horas. La tendencia decreciente de la velocidad de corrosión es asintótica, en sistemas con valores extremos de “inercia capacitiva”, el equilibrio puede tomar entre 15 y 20 minutos; en la mayoría de sistemas la medida está concluida entre 30 segundos y 20 minutos.



**Figura 15 Instalación típica de una probeta de polarización lineal**

### **1.4.3. Instalación de la Probeta de Corrosión<sup>16</sup>**

- La superficie del elemento sensor de la probeta a utilizar no deberá presentar daños mecánicos.
- Se deberá tener cuidado durante la instalación y manejo de la probeta, para evitar alteración de la superficie del elemento metálico.
- La probeta deberá instalarse en una posición representativa en el fluido corrosivo, evitando su colocación en puntos muertos, donde la temperatura y el flujo no representen al sistema real.
- Al instalar y tomar las lecturas se deberá tener cuidado de no dañar las conexiones de las probetas.
- Verificar la correcta operación del equipo de medición, utilizando para ello una probeta de referencia.
- Efectuar la primera medición inmediatamente después de la colocación de la probeta. Transcurrido un día se considera que el elemento sensor se encuentra estable.
- Efectuar una medición diaria durante dos semanas.
- Comparar los datos obtenidos con los de la técnica gravimétrica de ser posible para una mejor interpretación.

### **1.5. Corrosión Húmeda (Acción del agua sobre los materiales)**

La protección contra la corrosión húmeda (medio acuoso), es importante en la industria del petróleo. Este problema se puede encontrar en diversas situaciones:

---

<sup>16</sup> Protección en el interior de ductos con inhibidores; PEMEX diciembre 2000.

ataque por agua de los suelos en los fondos de los depósitos, incrustaciones en los intercambiadores, funcionamiento de calderos, etc.

### 1.5.1. Mecanismo Electroquímico de la Corrosión del Hierro.<sup>17</sup>

#### 1.5.1.1. Corrosión en medio desaireado o corrosión por Hidrógeno

El proceso complementario en la celda de corrosión es un proceso de electrodo gaseoso de hidrógeno, en el que el hidrógeno gaseoso se forma a partir de los iones  $H^+$ , presentes en el agua.

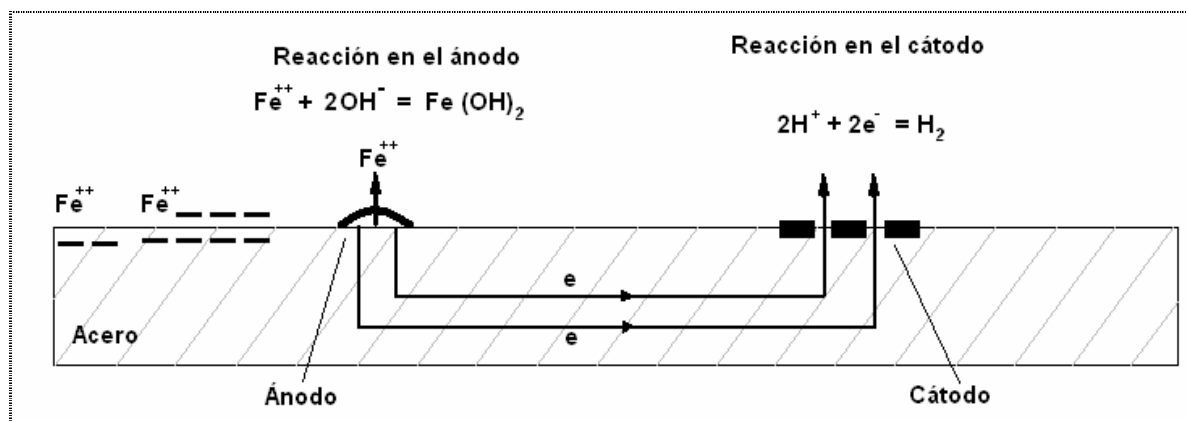


Figura 16 Corrosión por Hidrógeno (Medio desaireado)

La corrosión por hidrógeno, incorrectamente llamada corrosión química, es por lo tanto, esencialmente electroquímica. En ella se definen dos polos, ánodo y cátodo, entre los cuales circula una corriente eléctrica.

En el ánodo se produce una disolución del metal u oxidación, mientras que el cátodo se encuentra protegido contra la corrosión. Esta disolución solo puede referirse a metales cuyos potenciales prácticos, en el electrolito son menores que el potencial

<sup>17</sup> Manual aguas DEGREMONT, 4ta edición, 1979



del cátodo de hidrógeno, que se les opone y que puede establecerse:

- Sobre un metal mas noble que el metal anódico
- Sobre una impureza extraña (óxidos, suciedad)
- Sobre una irregularidad de textura cristalina del metal, siendo anódicas con relación al propio metal, las zonas laminadas en frío.

La corrosión se desarrolla de forma indefinida, pero puede ser limitada por la ausencia de iones  $H^+$  a pH elevado o por la saturación del medio en iones  $Fe^{++}$ , que da lugar a la formación de un depósito protector por precipitación de hidróxido ferroso y detiene, en principio, la corrosión.

El flujo del electrolito, arrastra el precipitado, por lo que en la práctica, la corrosión por hidrógeno solo puede detenerse en aguas estancadas.

$E_{Fe}$  crece, puesto que pasa hierro a la solución y  $E_H$  disminuye al desprenderse  $H_2$ , el fenómeno se detiene cuando

$$-0.44 + 0.029 \log(Fe^{++}) = -0.058 \text{ pH}$$

Es decir:  $\log(Fe^{++}) = 15.1 - 2 \text{ pH}$

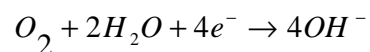
No existe en la práctica una zona de estabilidad común al hierro y al agua, por debajo de pH 10.5, pH al cual la solubilidad del hierro es de  $10^{-6}$  mol/Kg, lo que representa una corrosión despreciable; la corrosión ácida se desarrolla tanto más cuanto menor son el pH y la concentración en iones  $Fe^{++}$  del agua.

En realidad la corrosión muy fuerte a pH ácido, resulta menos peligrosa en la zona neutra, ya que la concentración en  $H^+$  resulta insuficiente para mantener la reacción

catódica, y puede tener lugar un proceso de formación de capa protectora.

### 1.5.1.2. Corrosión en medio aireado o corrosión por Oxígeno

En un agua aireada, el proceso complementario de electrodo, se produce por el oxígeno presente.



Este electrodo puede absorber electrones y comportarse como un cátodo

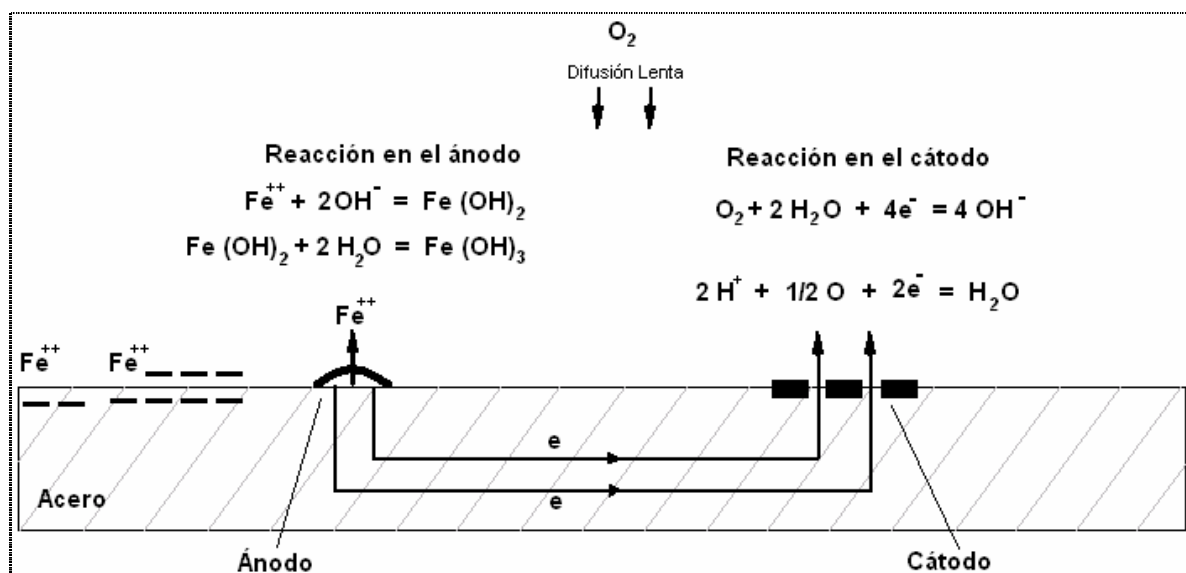


Figura 17 Corrosión en medio aireado

En este proceso de corrosión el oxígeno debe encontrarse disuelto en el agua; a temperatura elevada, el proceso sería diferente.

El potencial de equilibrio es función:

- De la concentración de iones  $OH^-$  y por lo tanto del pH.
- De la presión parcial de oxígeno

$$E' = E_o - \frac{RT}{F} \ln(OH^-) + \frac{RT}{4F} \ln(pO_2)$$

El potencial de electrodo en general es superior en más de un voltio al del electrodo de hidrógeno, se deduce que la corrosión por oxígeno es más frecuente y más importante.

Cuanto más elevada sea la concentración del oxígeno disuelto, más elevado será el potencial de electrodo. Así, de forma aparentemente paradójica, la falta de oxígeno sobre una zona de un metal la hace anódica, por lo tanto, corrosible con relación al resto de la superficie que se encuentra protegida por el oxígeno. Se comprende entonces el efecto nocivo de depósitos de toda naturaleza, los cuales, al frenar la difusión de oxígeno sobre las superficies subyacentes, desarrollan en las mismas una zona anódica.

En el cátodo de oxígeno, la liberación de los iones  $OH^-$ , aumenta el pH del agua, por lo menos en la proximidad inmediata de la superficie metálica. Además, los iones  $Fe^{++}$ , en presencia de oxígeno se oxidan a  $Fe^{+++}$ . El óxido férrico  $Fe(OH)_3$ , es muy poco soluble por ello los productos de corrosión en el caso de un medio aireado, se acumulan alrededor del ánodo en lugar de ser arrastrados por el agua, dejando una superficie limpia como sucede en una corrosión en medio no aireado. Así se explican las perforaciones producidas en las corrosiones por oxígeno.

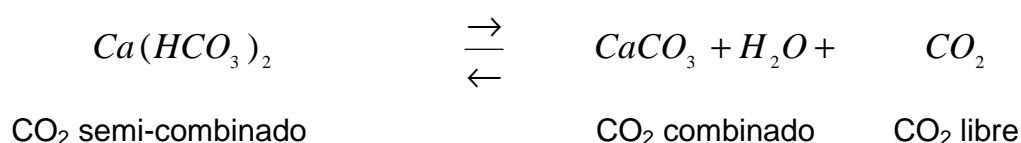
**Aereación Diferencial:** Del mecanismo anterior se deduce que las partes del metal exentas de oxígeno disuelto, tales como huecos de roscados, recodos, fisuras, etc., constituyen zonas anódicas, mientras que las que se encuentran en presencia de oxígeno disuelto constituyen zonas catódicas.

Igualmente, puede establecerse una diferencia de potencial entre zonas, dentro de la película líquida, en las que exista un gradiente de concentración en oxígeno disuelto. El fenómeno de corrosión debido a aereación diferencial se rige esencialmente por la solubilidad del oxígeno y, sobre todo por su velocidad de difusión, la cual, debido a su lentitud, favorece la corrosión. La solubilidad del oxígeno es función conocida de la temperatura y de la presión parcial: es muy pequeña a temperaturas elevadas, pero nunca se anula.

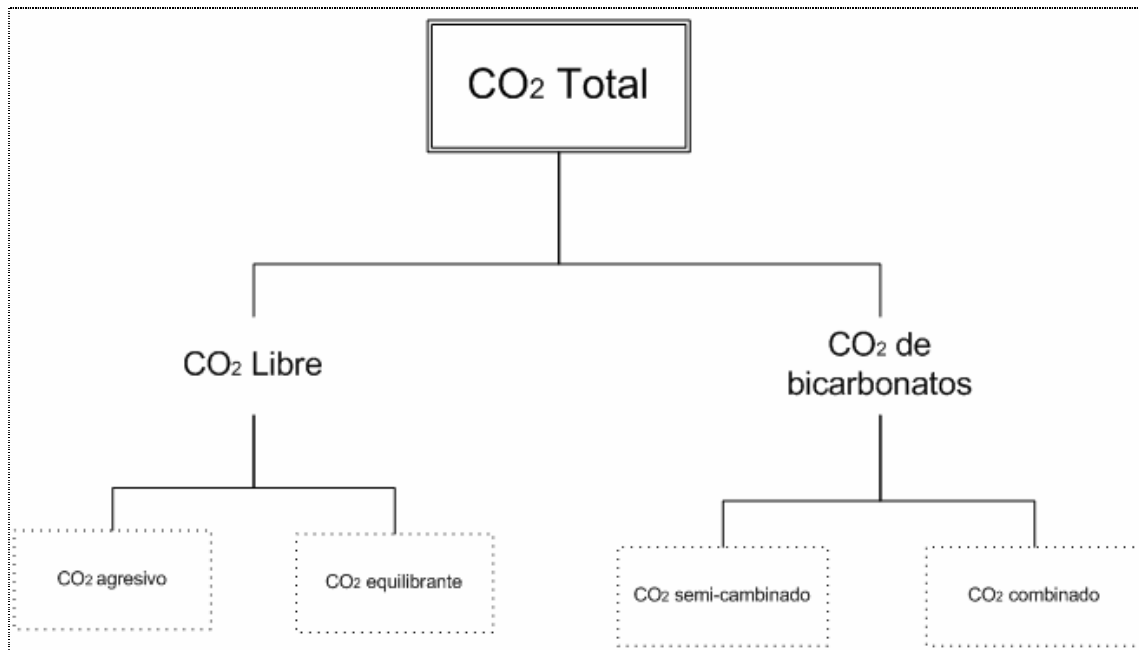
### 1.5.2. Equilibrios Carbónicos

Todas las aguas naturales no son puras y tienen elementos químicos disueltos, entre los cuales el más frecuente es el bicarbonato (hidrógeno-carbonato) cálcico. El equilibrio práctico de esta sal con el dióxido de carbono, se rige por leyes bastante complejas, y su desplazamiento puede dar lugar a reacciones químicas de disolución de carbonato cálcico (**agresividad**) o de **incrustaciones**, que pueden superponerse a las reacciones simples electroquímicas de corrosión, que son específicas de los metales.

El bicarbonato cálcico, que no existe en estado sólido, se encuentra de forma inestable, en solución acuosa, tiende a perder ácido carbónico y a precipitar carbonato cálcico:



Para mantener el bicarbonato cálcico en solución, es necesario introducir una cierta cantidad de CO<sub>2</sub> "equilibrante", que hace retroceder la reacción de precipitación.



**Figura 18 Reparto del CO<sub>2</sub> en el agua**

Un agua natural puede contener CO<sub>2</sub> libre en cantidad superior a la necesaria para mantener al bicarbonato cálcico en solución, este excedente es el CO<sub>2</sub> agresivo frente a la caliza y se determina mediante el ensayo de agresividad al mármol.

Si el CO<sub>2</sub> libre es inferior al CO<sub>2</sub> equilibrante, el agua es incrustante.

Estas definiciones sencillas, se han consagrado por el uso.

Para determinar la cualidad del agua en función de los equilibrios carbónicos, se puede realizar el ensayo al mármol. En este procedimiento se añade a la muestra de agua mármol finamente molido, se realiza medidas del pH antes de la adición del mármol y luego de 2 a 3 horas de la adición.

El pH antes de la adición de mármol se conoce como pH inicial y el pH medido a las 3 horas de adición se denomina pH de saturación. Si el pH inicial es menor que el pH de saturación el medio es agresivo; si pH inicial menor que pH saturación el medio es

incrustante. Si el pH inicial y de saturación tienen el mismo valor se dice que el medio es neutro o está en equilibrio

### **1.5.3. Parámetro Secundarios de la corrosión**

Aunque el equilibrio carbónico y el contenido de oxígeno son los factores principales que determinan las condiciones de corrosión, intervienen también otros factores, que actúan sobre la forma y la velocidad de corrosión. Son los siguientes:

- La presencia de sales disueltas (principalmente cloruros)
- Variaciones de temperatura
- Estado de limpieza física de las aguas
- Presencia de microorganismos.

#### **1.5.3.1. Influencia de la mineralización**

La mineralización global de un agua aumenta su conductividad y disminuye por ello la resistencia a la corriente de corrosión.

Los iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$  estimulan la corrosión.

La absorción de estos aniones en las zonas anódicas facilitaría la migración del hierro hacia la solución; este efecto sería mayor con los halogenuros que con los aniones de mayor masa atómica, o con los aniones hidratados.

**Los cloruros:** cuya acción corrosiva está ligada directamente con la presencia de oxígeno. Durante el proceso inicial de la corrosión, se produce un aumento en la concentración de la zona anódica en iones  $\text{Cl}^-$  conducidos por la corriente, así como la aparición de iones  $\text{H}^+$  por precipitación de iones  $\text{OH}^-$  a distancia en forma de

hidróxido ferroso, por lo que se produce una concentración importante en iones  $H^+$  y  $Cl^-$ , que impiden la precipitación de los hidróxidos.

El aumento del contenido de cloruros, aumenta estadísticamente la probabilidad de que se constituyan una infinidad de micro-ánodos que provoquen una corrosión generalizada o por picaduras.

**Los Sulfatos:** En general se presenta de tres formas

- Directamente, por incremento de la mineralización y disminución de la resistividad eléctrica.
- Indirectamente, por participación en el ciclo de las bacterias sulfa-reductoras y en el desarrollo de las corrosiones biológicas

La acción de las bacterias sulfa-reductoras se presenta en un intervalo de temperatura comprendido entre 20 °C y 40 °C, estos micro-organismos pueden desarrollarse bajo la costra de herrumbre.

Las bacterias transforman la materia según la siguiente serie de reacciones:

Disolución anódica del hierro:  $4Fe \rightarrow 4Fe^{++} + 8e^-$

Reacción catódica:  $8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H$

Despolarización bioquímica:  $SO_4^{-2} + 8H \rightarrow S^{-2} + 4H_2O$

Reacción de los iones sulfuro:  $S^{-2} + Fe^{+2} \rightarrow FeS$

Reacción de los iones ferrosos:  $Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

Los iones  $OH^-$ , cromatos y silicatos: tienden a formar una capa protectora y reducir la corrosión.

## 2. CAPITULO II: PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Descripción del proceso

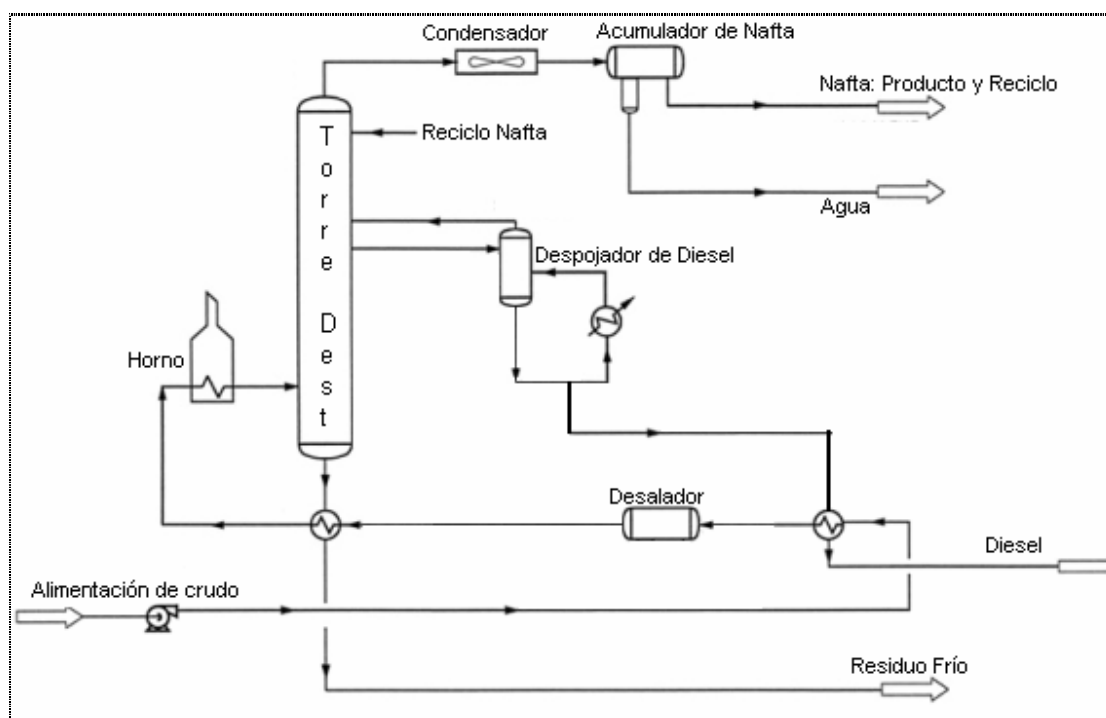


Figura 19 Esquema de la "Topping Plant" de AEC Ecuador

El crudo que se alimenta a la Topping Plant, procede de la estación de producción MPF. El contenido de agua se encuentra entre 0.15 % y 0.30 %<sup>18</sup> y su gravedad API está alrededor de 22.3 °API.

Se bombea el crudo desde el tanque de almacenamiento de la estación de producción hasta la planta, el crudo en esta etapa se encuentra a unos 100 °F. Antes de ingresar al desalador el crudo necesita precalentarse hasta 250 °F (121 °C); en el intercambiador el fluido caliente es el diesel que sale del despojador, este diesel es el producto principal de la planta y va a los tanques de almacenamiento.

El crudo desalado se precalienta nuevamente antes de entrar al horno usando el

<sup>18</sup> Departamento de Producción de AEC Ecuador. MPF



residuo que sale de la base de la torre de destilación, en esta etapa en crudo alcanza una temperatura de 400 °F (205 °C). El paso final antes de ingresar a la torre de destilación es entrar al horno de fuego directo accionado con LPG (gas licuado de petróleo), la temperatura del crudo a la salida del horno es 657 °F (348 °C).

En la torre de destilación ocurren los fenómenos de transferencia y el crudo se separa en fracciones. La torre de destilación esta compuesta por 17 platos. La alimentación entra bajo el plato 1 contado de abajo hacia arriba.

El plato de extracción de diesel es el plato número 9, contado de abajo hacia arriba. El diesel extraído entra al despojador de livianos, que en general controla el flash point (punto de ignición) de producto.

Los vapores del domo son condensados y llevados al acumulador de nafta desde donde se distribuye a almacenamiento y reciclo.

### **2.1.1. Desaladora**

Los electrodos de la desaladora funcionan con una diferencia de potencial de 16 [KV], y existe la posibilidad de variar el mismo ajustando el transformador.

En la desaladora de crudo de la planta, el sistema de mezcla del agua de lavado y el crudo de alimentación (mixer), está constituido por un mezclador estático y una válvula tipo globo. La caída de presión en el mixer puede ajustarse abriendo o cerrando la válvula tipo globo del sistema. Para verificar el diferencial de presión existe un manómetro ubicado de tal forma que mide la caída de presión entre la descarga de la válvula tipo globo y la entrada al mezclador estático.

## 2.2. Optimización de la desaladora.

Para mejorar el proceso de desalado se toma en cuenta los siguientes parámetros:

- Caída de presión en el mixer
- Cantidad de agua de lavado
- Rendimiento del demulsificante.

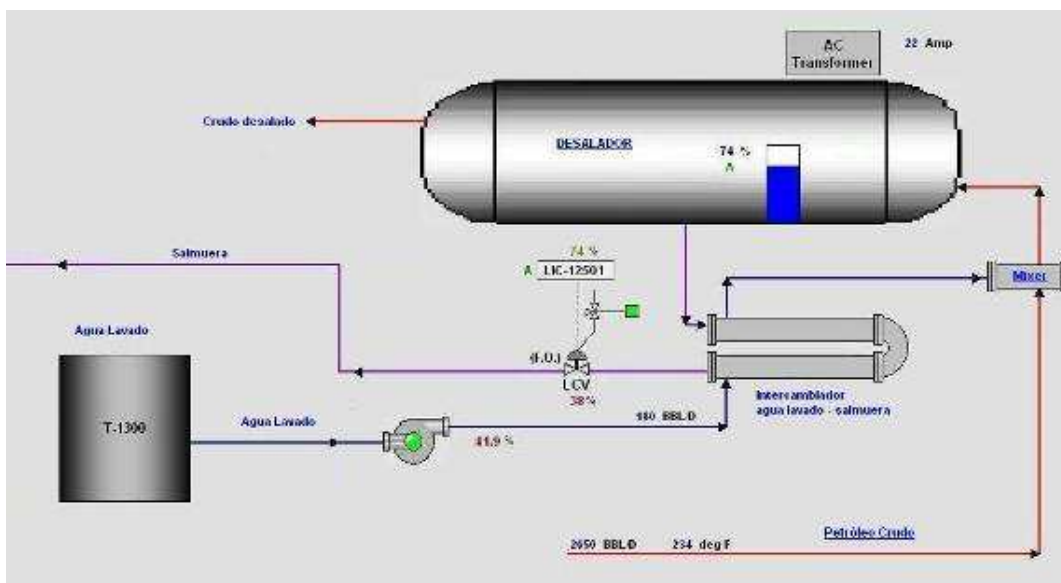


Figura 20 Esquema de la desaladora de Topping Plant de AEC Ecuador

La eficiencia del proceso se evalúa mediante un parámetro, denominado “Eficiencia de Desalado”, el cuál se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Eficiencia de desalado} = \frac{\text{salinidad alimentación} - \text{salinidad descarga}}{\text{salinidad alimentación}} * 100$$

La salinidad del crudo se expresa en “PTB” (pounds of NaCl per thousand barrels o libras de cloruro de sodio por mil barriles de crudo, en español)

Con el fin de obtener los datos necesarios para determinar el efecto de las variables involucradas en el proceso de desalado se sigue el siguiente procedimiento:

Se mantienen constantes los siguientes parámetros del desalador:

- Temperatura 265 °F (129 °C)
- Presión 90 PSIG (620 KPa)
- Inyección de agua de lavado 4.2 % de la alimentación de crudo.
- Altura de la interfase agua-crudo 75% respecto al nivel del electrodo inferior

Se fija el valor de la caída de presión en el mixer en 3.5 PSI y la dosificación de demulsificante en 37 ppm, se mantienen estas condiciones por dos días, luego se aumenta la dosificación de demulsificante a 73 ppm y lo mantenemos dos días

Se toman 2 muestras diarias del crudo de alimentación y descarga, para determinar la salinidad de las muestras y calcular la eficiencia de desalado.

Repetimos el procedimiento anterior ajustando la caída de presión en el mixer a 4PSI, 5 PSI y 7PSI.

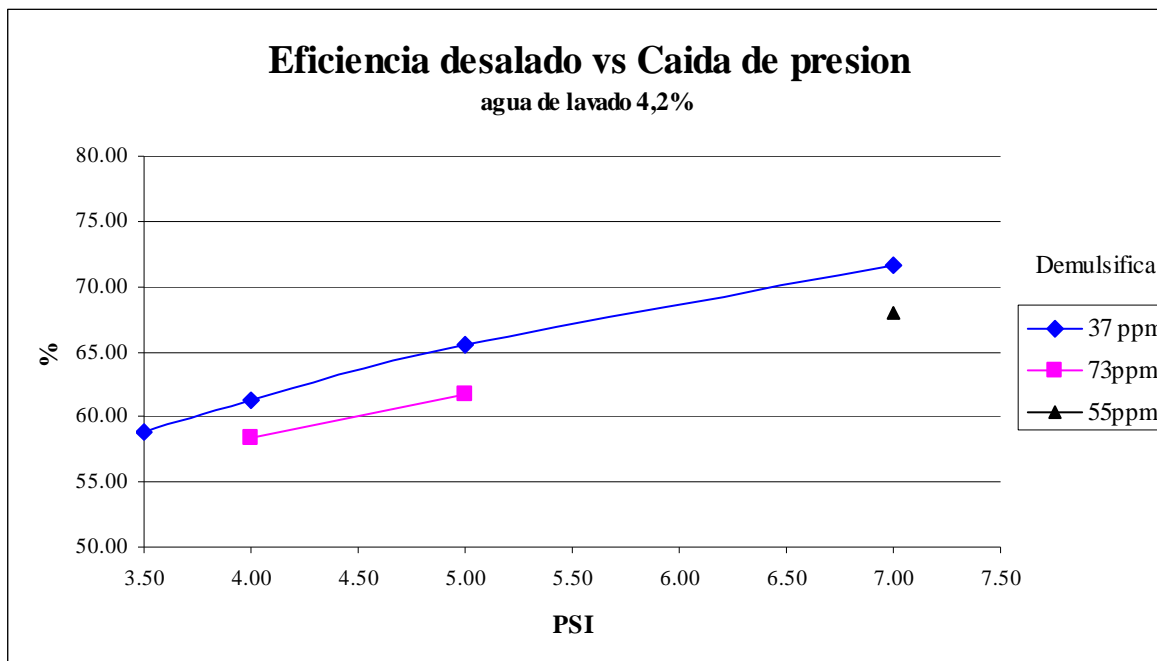
La gravedad API de crudo alimentado es de 22.3 °API y la salinidad de entrada promedio es de 14.7 PTB, durante la recolección de datos.

La dosificación de demulsificante se expresa en ppm (partes por millón) en volumen respecto a la alimentación de crudo al desalador.

Se tuvo acceso a dos demulsificantes de diferentes casas de químicos, se los denomina A y B. El demulsificante al que se hace referencia en los gráficos 2 y 3 es el demulsificante A.

### 2.2.1. Caída de presión para obtener mejor desalado.

Con los datos obtenidos experimentalmente se construye el gráfico: “Eficiencia de desalado contra Caída de presión”, que se muestra a continuación:



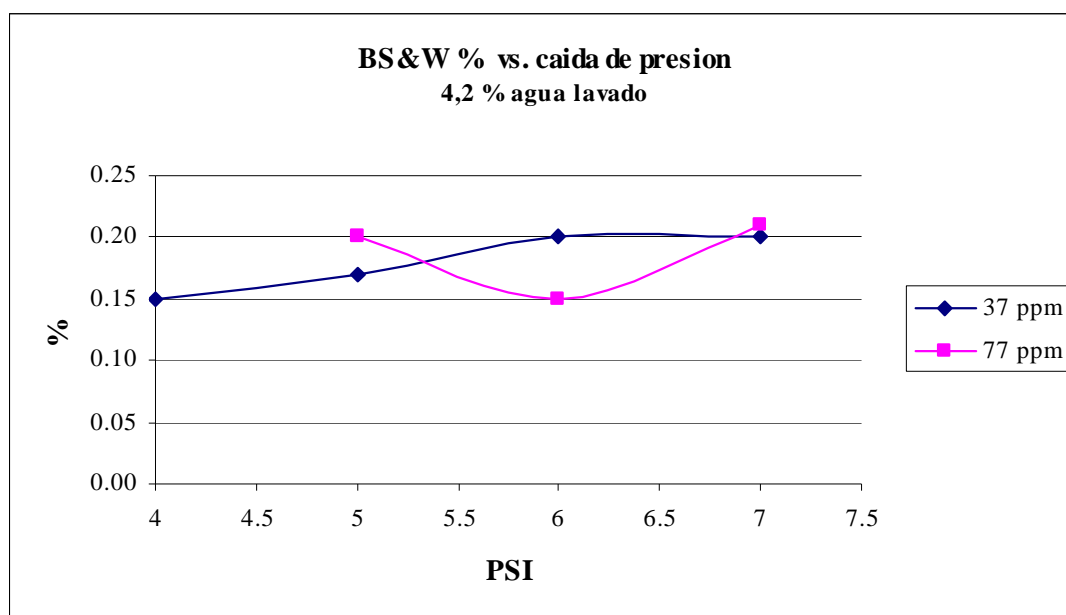
**Gráfico 2 Eficiencia de desalado contra caída de presión en el mixer**

En el gráfico se muestran dos curvas, a diferente dosificación de demulsificante, para tener una referencia mejor de la tendencia de la eficiencia del desalado.

En el gráfico 2 muestra que la eficiencia de desalado aumenta con la caída de presión en el mixer, se observa una tendencia creciente aún cerca de 7PSI de caída de presión.

El gráfico 3 muestra la relación entre la concentración de agua en el crudo producto del proceso de desalado y la caída de presión en el mixer, que la cantidad de agua

que lleva el crudo de salida se vuelve constante a partir de 6 PSI, y para este mismo valor de  $\Delta P$  pero con otra concentración de demulsificante añadido se tiene el punto de menor arrastre de agua



**Gráfico 3 Porcentaje de agua en el crudo de salida contra caída de presión.**

El gráfico 3 muestra un ligero aumento del porcentaje de agua en el crudo a partir de 5PSI de caída de presión, es decir, la emulsión formada en el proceso de mezcla se hace más estable con el aumento de la caída de presión lo que provoca un mayor arrastre de agua a la salida de desalador.

En el gráfico 2 se observa que la eficiencia de desalado a 6 PSI es mayor que la misma a 5 PSI, aunque se tiene arrastre de agua en el crudo de salida, la eficiencia de desalado es mayor, esto nos indica que el contacto entre el agua de lavado y el crudo aumenta con el aumento de la caída de presión.

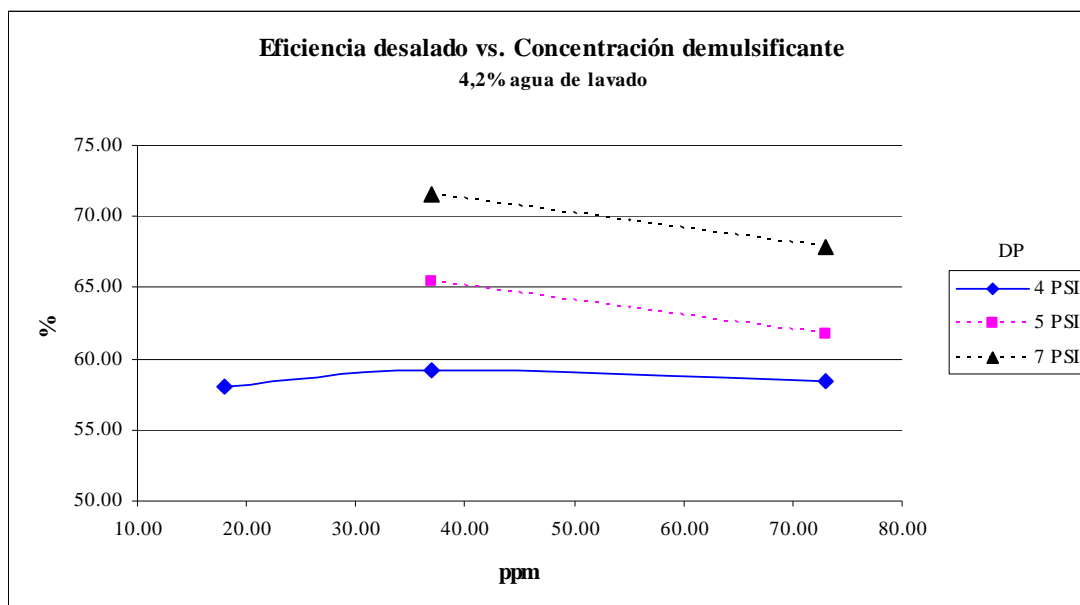
### 2.2.2. Evaluación del rendimiento del demulsificante

En la topping plant se tuvo acceso a demulsificantes de principio activo y proveedor diferente. Se designa los demulsificantes usados en el proceso de desalado como A y B.

La concentración del demulsificante juega un papel importante en el proceso de desalado, ya que facilita la separación de agua y crudo en el desalador.

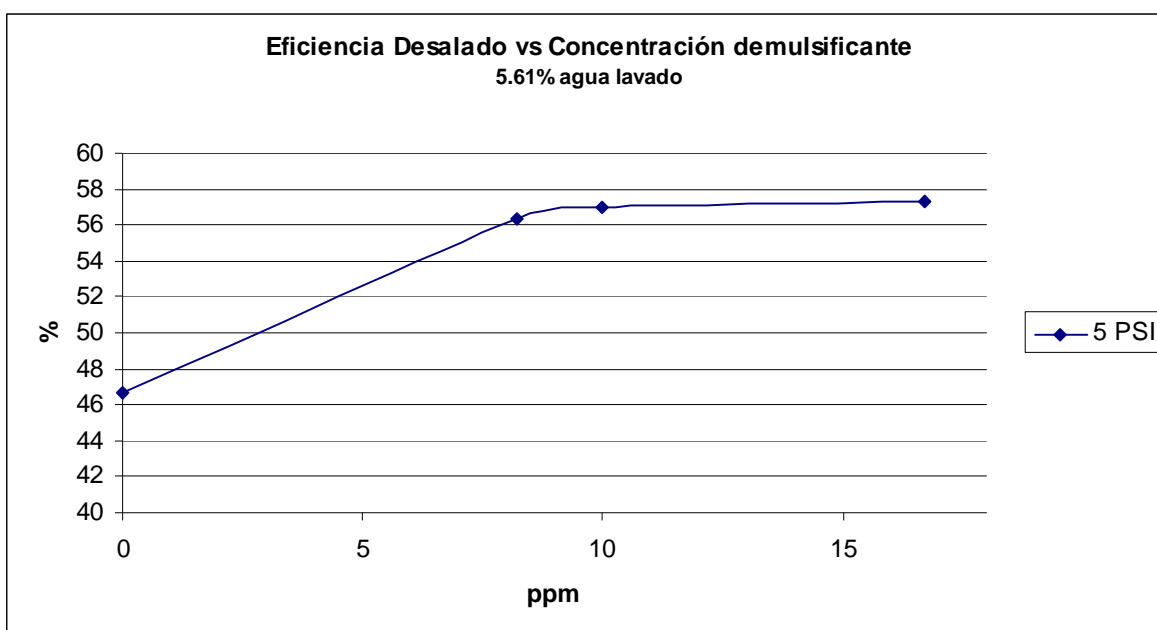
Tanto el exceso como el defecto de demulsificante disminuyen la eficiencia del proceso, de aquí la necesidad de encontrar la dosificación adecuada de demulsificante.

Los gráficos siguientes muestran la relación entre la eficiencia del desalado y la concentración de los demulsificantes A y B disponibles.



**Gráfico 4 Eficiencia de desaladora vs. Concentración del demulsificante A**

En el gráfico 4 se puede observar que a concentraciones de demulsificante menores a 37ppm la eficiencia de desalado disminuye, lo mismo ocurre a concentraciones de demulsificante mayores de 37ppm. Se concluye que la concentración del demulsificante A necesaria para obtener la mayor eficiencia de desalado son 37 ppm respecto al volumen de crudo.



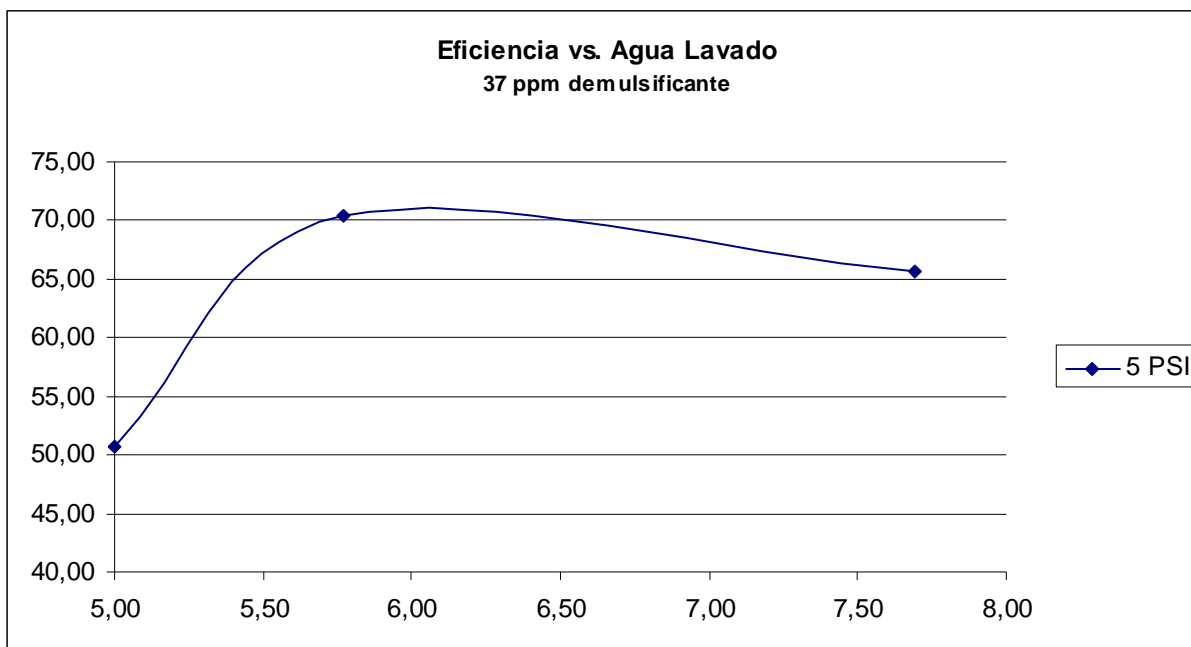
**Gráfico 5 Eficiencia de desaladora vs. Concentración del demulsificante B**

El demulsificante B llegó para prueba de campo poco antes de concluir el plazo concedido por la empresa para la realización del trabajo, por esta razón que únicamente se trabajó a 5 PSI de caída de presión en el mixer. Además durante el periodo de prueba falló el sistema automático de control del nivel de la interfase crudo agua del desalador, el control se lo realizaba manualmente usando los tomasmuestras en el desalador, por lo que los datos obtenidos no pueden ser comparados con los obtenidos para el demulsificante A.

En el gráfico 5 se observa que el que la eficiencia de desalado aumenta con la concentración del demulsificante B, aunque a partir de 8 ppm el aumento de la eficiencia de desalado es mínimo; el aumento de la concentración de demulsificante de 8 a 17 ppm provoca un aumento del 1% en la eficiencia de desalado, que no justifica usar el doble de demulsificante.

### 2.2.3. Cantidad de agua de mezcla en la desaladora.

El agua de lavado inyectada en el proceso de desalado es la receptora de las sales que contiene el petróleo y de aquí su importancia en el proceso, Para encontrar la cantidad de agua de lavado más apropiada para el sistema, se construye lo gráfico de eficiencia de desalado contra agua de lavado.



**Gráfico 6 Eficiencia de desalado contra Porcentaje de Agua de lavado**



Cabe indicar que el porcentaje de agua de lavado está referido a la alimentación de crudo al desalador.

Los datos experimentales para construir el gráfico 6 se obtuvieron utilizando el demulsificante A.

Analizando el gráfico 6 vemos que la cantidad de agua de lavado que da la mayor eficiencia de desalado es 6%, menor cantidad de agua de lavado da como resultado una menor eficiencia, debido a que existe menor probabilidad del contacto entre el agua y las impurezas en crudo.

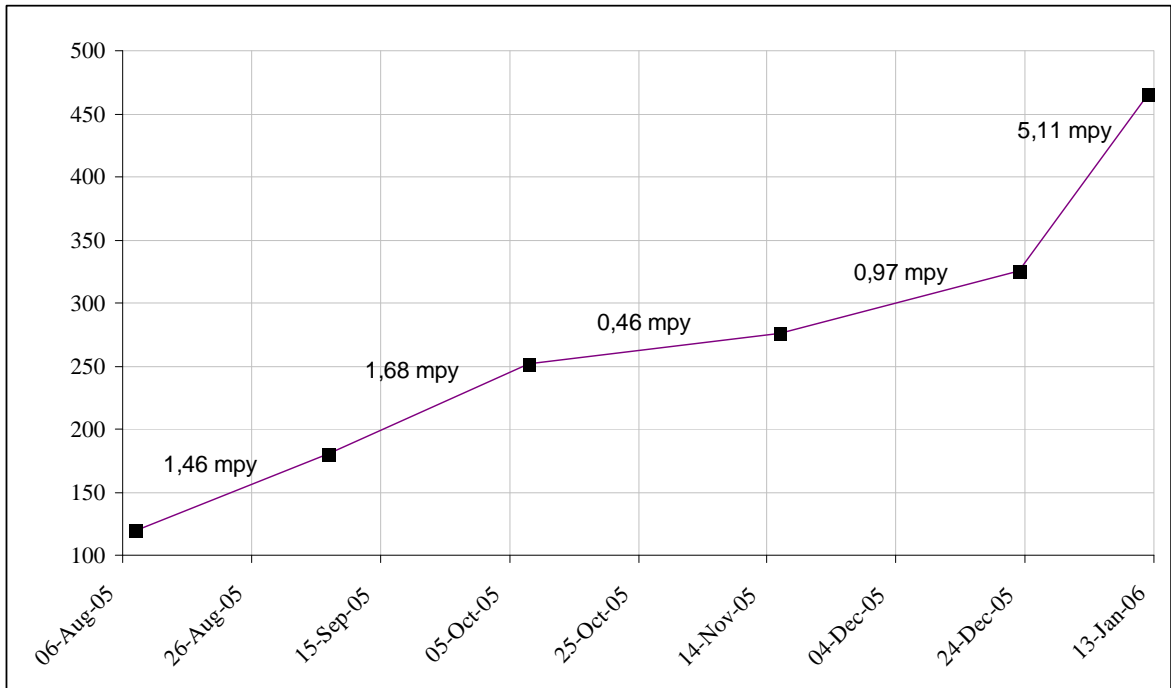
Inyectando agua de lavado en cantidad mayor al 6% respecto al crudo de entrada, no tiene mayor efecto en la eficiencia de desalado. Al tener más masa entrando al proceso, se necesita mayor energía de mezcla para provocar un contacto íntimo entre las fases.

### **2.3. Velocidad de corrosión en el domo de la torre de destilación.**

Para el monitoreo de la velocidad de corrosión se dispone de una probeta de resistencia eléctrica ubicada a la entrada del condensador de productos del domo (condensador de naftas).

Se realizan medidas programadas con el "Corrosómetro". Es necesario anotar las fechas en las que se toman las medidas, debido a que por este método permite obtener una velocidad media en el intervalo de tiempo considerado.

En el gráfico que 7 se tiene la medida del dial del corrosómetro en función del tiempo. La pendiente de este gráfico es proporcional a la velocidad de corrosión en cada intervalo.



**Gráfico 7 Probeta de resistencia eléctrica. Medida del dial**

Se calculó la velocidad de corrosión media para cada intervalo considerado y se colocó el valor obtenido en el gráfico 7.

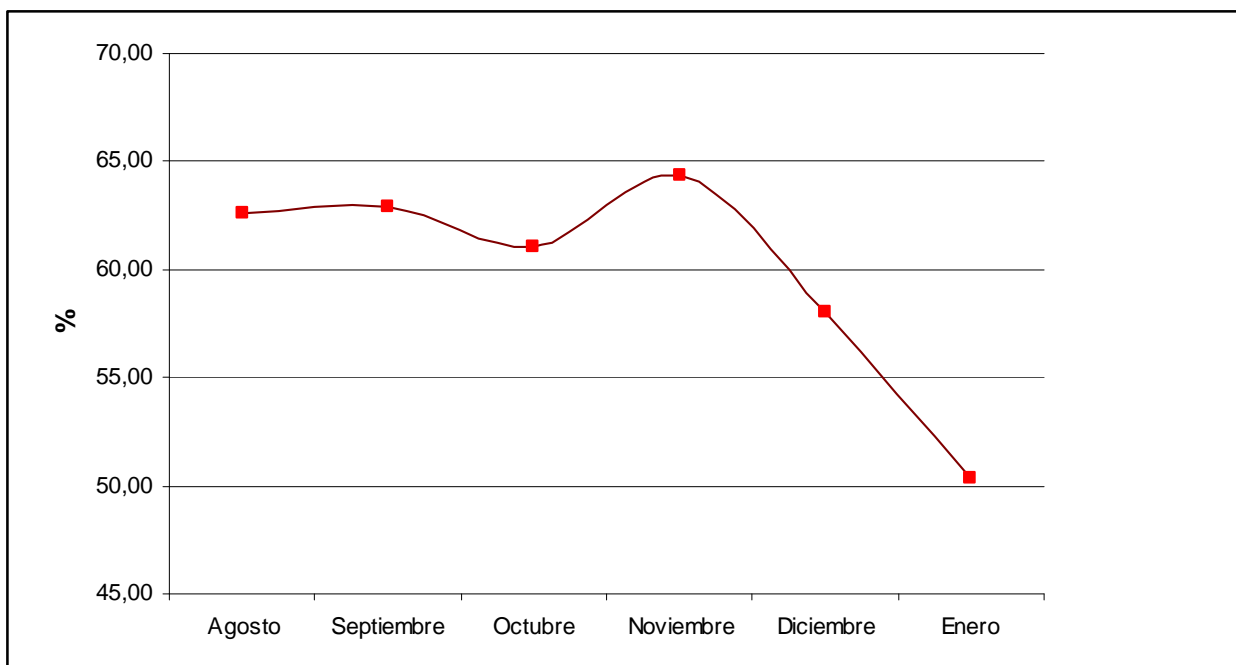
**Tabla 2 Medidas de Corrosión con el Corrosómetro. Probeta de resistencia eléctrica.**

Topping Plant	Corrosometro CK - 3		Velocidad de Corrosión	COMENTARIOS
	DIAL	CHECK	Entrada Condensador MPY	
03-Ago-05				Instalación de la probeta
08-Ago-05	120,0	838	N / A	Medida Inicial
07-Sep-05	180,0	838	1,46	
09-Oct-05	251,5	838	1,68	Inspección de la probeta (Limpia)
16-Nov-05	276,0	838	0,46	
23-Dic-05	325,0	838	0,97	Inspección de la probeta (Sucia), limpieza
12-Ene-06	465,0	837	5,11	

El valor check que se muestra en la tabla 2, corresponde al elemento de referencia de la probeta de resistencia eléctrica, el valor constante del mismo nos asegura el adecuado funcionamiento del medidor y la probeta.

Se puede observar una velocidad de corrosión casi constante entre los meses de agosto septiembre y mediados de octubre; la velocidad de corrosión disminuye entre mediados de octubre y noviembre (Puede corroborarse en la tabla 2). En noviembre el quipo de desalado operó continuamente sin problemas, además se obtuvo la mayor eficiencia mensual promedio (ver gráfico 8).

Cabe anotar que durante este tiempo no se inyectó inhibidor de corrosión en el sistema de condensados. La dosificación del inhibidor de corrosión se inició el 13 de enero.



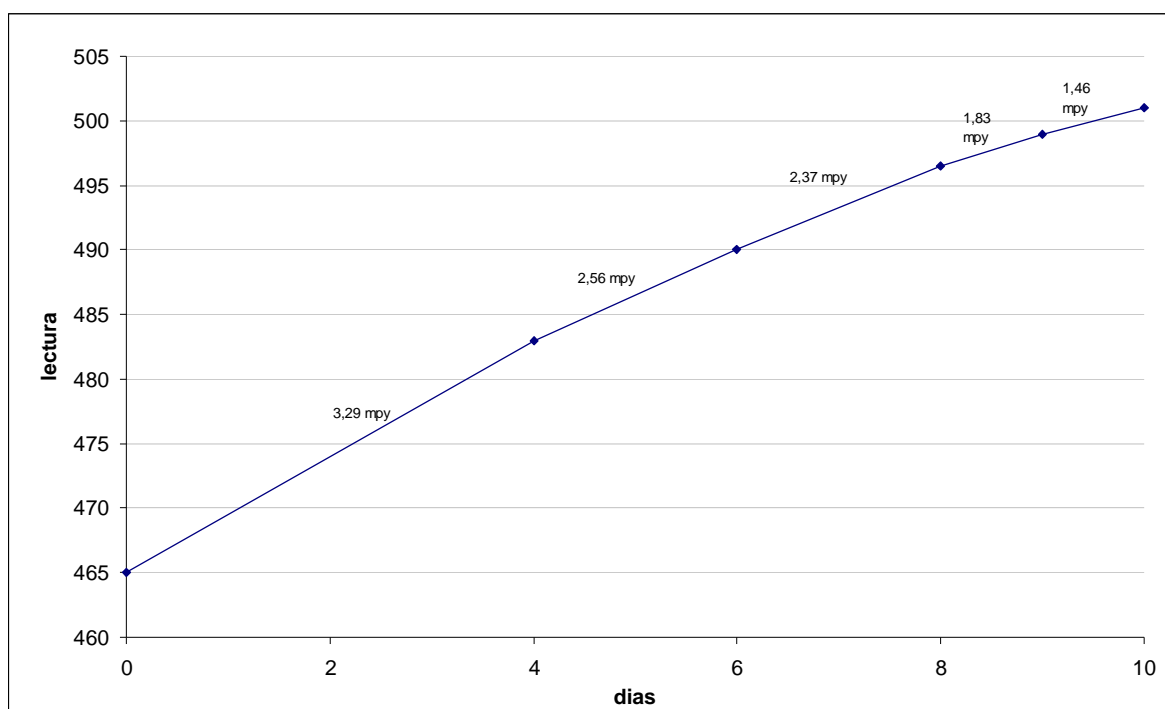
**Gráfico 8 Eficiencia de desalado mensual promedio**

En los meses de diciembre y enero el sistema automático de control de nivel de la interfase crudo agua del desalador dejó de operar, el control de nivel se realizaba manualmente, utilizando como guía los toma-muestras ubicados del desalador, como se mencionó anteriormente.

### 2.3.1. Evaluación del Inhibidor

El inhibidor inyectado al sistema es de tipo catódico<sup>19</sup>. El principio activo del inhibidor es una imidazolina en forma de amina.

El inhibidor se inyecta a línea diluido con diesel en una relación de 1 a 10. La dilución se realiza para evitar posibles efectos adversos que provocarían en el sistema, acumulaciones puntuales de inhibidor, como puede ser la corrosión localizada.

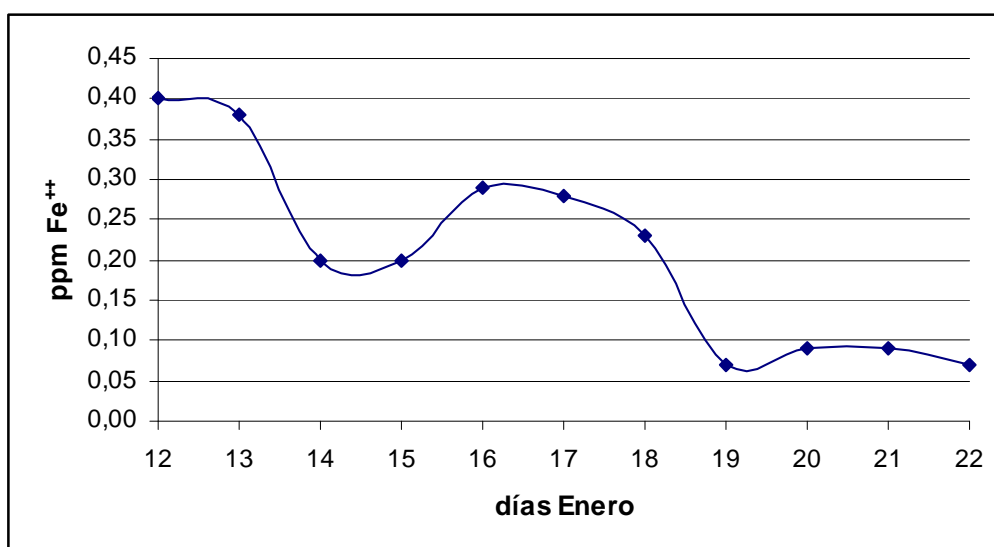


**Gráfico 9 Lectura del corrosómetro. Prueba Inyección de Inhibidor**

<sup>19</sup> Proveedor del Inhibidor

La desaladora de crudo salió de operación el 13 de enero, ese mismo día se toma la primera lectura con el corrosómetro y se inicia la inyección de inhibidor de corrosión. Se registra las lecturas del corrosómetro y se construye el gráfico 9. La velocidad media de corrosión de los intervalos está también indicada en mismo gráfico.

Se puede observar en el gráfico 9, que existe una disminución en la velocidad de corrosión, a medida que transcurre el tiempo. Este es un indicativo de que el inhibidor está actuando en el medio.



**Gráfico 10 Concentración de iones  $Fe^{++}$  en el agua del acumulador de nafta**

El gráfico 10 muestra la concentración de iones  $Fe^{++}$  en el agua del acumulador de nafta, como se puede ver, la cantidad de iones disminuye a medida que transcurre el tiempo al igual que la velocidad de corrosión medida en la probeta.

El inhibidor forma una película en las paredes del tubo que limita los fenómenos de corrosión en el sistema de condensación.

La determinación de iones hierro se la realizó en el espectrofotómetro HACH, el procedimiento se detalla en el anexo 1.

La prueba con el inhibidor únicamente se pudo llevar a cabo por 10 días continuos, el día 11 la planta sufrió un paro no programado, que interrumpió la prueba.

### 2.3.2. Monitoreo de cloruros en el acumulador de nafta.

El acumulador de nafta de la topping plant se encuentra ubicado a continuación del condensador de productos de torre. Desde el acumulador se distribuye la nafta como reciclo de la torre de destilación y producto a los tanques de almacenamiento.

El acumulador de nafta es un recipiente cilíndrico colocado horizontalmente al cual llega el efluente del condensador de productos de cabeza, en la parte inferior del recipiente existe un tubo vertical de 3 pulgadas de diámetro soldado (la bota), aquí se recolecta el agua que llega al acumulador junto a la nafta proveniente condensador.

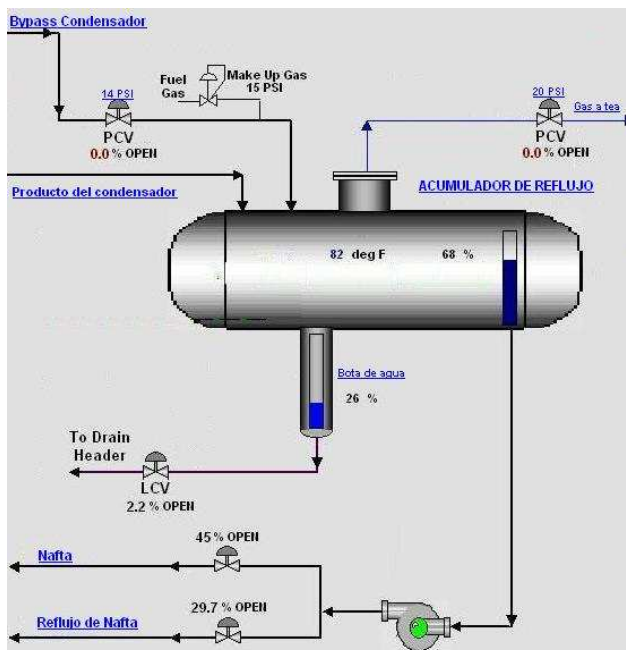


Figura 21 Esquema Acumulador de nafta

Actualmente se realiza un muestreo diario del agua en la bota del acumulador de nafta, para realizar el análisis (cloruros, hierro, pH).

Se planteó la dosificación de hidróxido de sodio (NaOH) en el crudo a la salida del desalador para disminuir la corrosión debida a la presencia de HCl producto de la hidrolización de cloruros de calcio y magnesio.

La manera de reconocer el efecto de la adición del cloruro de sodio al crudo efluente del desalador es determinar la concentración de cloruros en la bota del acumulador de nafta.

Por orden superior no se permitió la dosificación de hidróxido de sodio (NaOH) al crudo de salida del desalador, debido a que el residuo de la torre de destilación es usado como combustible en motores de generación eléctrica, y se teme la contaminación del mismo por sodio. Los requerimientos del combustible de los motores de generación eléctrica son bastante estrictos y se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3 Requerimientos para el combustible de los motores de generación eléctrica**

Característica del Combustible (límites máximos)			
		HFO1	HFO2
Azufre	% en masa	2	2.0-5.0
Cenizas	% en masa	0.05	0.05-0.20
Vanadio	mg/Kg	100	100-600
Sodio	mg/Kg	50	50-100
Sodio, antes del motor	mg/Kg	30	30
Aluminio +Silicio	mg/Kg	30	30-80
Aluminio + Silicio, antes del motor	mg/Kg	15	15
Residuos de carbón Conradson	% en masa	15	15-22
Asfaltenos	% en masa	8	8-14
CCAI	-	850	850-870

Fuente: Wartsila Proveedor motores de generación  
 Nota: HFO1 Combustible pesado de calidad normal  
 HFO2 Combustible pesado calidad inferior.

#### 2.4. Probetas de ensayo y evaluación de corrosión en sistemas de carga y descarga de agua de la planta.

En la planta se tiene tres líneas de agua: la alimentación de de agua de lavado nombrada en como “TK-1300”, la descarga de la desaladora “V-125 outlet”, descarga del acumulador V-126 “outlet”.

En la tabla 4 se muestran los valores de la velocidad de corrosión en la líneas de agua obtenidas mediante el uso de probetas de polarización lineal.

**Tabla 4 Medida de la velocidad de corrosión en las líneas de agua. Probetas**

MONITOREO DE CORROSIÓN CON PROBETAS DE POLARIZACIÓN LINEAL			
FECHA	TK 1300	V - 125 OUTLET	V - 126 OUTLET
TOPPING PLANT	MPY	MPY	MPY
OCT-23-05	<0,1	0,2	0,3
NOV-14-05	<0,1	0,4	9,3
DEC-28-05	<0,1	0,4	1,1
JAN-08-06	<0,1	0,3	1,2
Feb-14-06	<0,1	0,2	1,2

En la tabla 5 tenemos, valores de velocidad de corrosión en las líneas de agua que se obtuvieron mediante el uso de cupones de corrosión, es decir por el método gravimétrico. Comparando los valores de corrosión mostrados en las tablas 4 y 5, vemos que nos son diferentes y más bien concuerdan entre sí.



**Tabla 5 Medida de la velocidad de corrosión en las líneas de agua. Cupones**

		Peso [g]		Días	+ Escala
		inicial	final	Exposición	-MPY
TK 1300	Cupón 1	11,7211	11,7111	103	-0,05
V-125 outlet	Cupón 2	11,8982	11,7726	142	-0,48
	Cupón 3	11,7725	11,7256	62	-0,41
V-126 outlet	Cupón 4	11,8185	11,5164	142	-1,17

## **2.5. Monitoreo de parámetros físico-químicos de los sistemas de carga y descarga de agua.**

El agua de lavado que se alimenta al proceso de desalado de crudo en la planta topping, proviene de un sistema de condensación de vapor de agua, generado en las turbinas de generación eléctrica alimentadas con LPG.

El agua condensada en la turbina se almacena en un tanque de 20 BLS (3.18 m<sup>3</sup>), desde ahí es bombeada al tanque de almacenamiento de la “topping plant” con ayuda de una bomba centrífuga activada automáticamente controlada por el nivel del tanque.

El monitoreo de los parámetros físico-químicos del agua de lavado se realizó cada cinco días durante tres semanas; los resultados se muestran en la tabla 6.

**Tabla 6 Parámetros del agua de lavado**

PARÁMETRO	UNIDAD	Semana		
		1	2	3
pH	-	7,10	6,64	7,05
pH Saturación Ensayo al Mármol	-	7.05	6.66	7.05
Temperatura	°C	29,1	27,0	28,5
Dureza Total	mg/l CaCO <sub>3</sub>	4,00	6,00	5,00
Dureza Cálcica	mg/l CaCO <sub>3</sub>	2,00	2,00	2,00
Dureza Magnésica	mg/l CaCO <sub>3</sub>	2,00	4,00	3,00
Hierro	mg/l	0,74	0,80	0,60
Alcalinidad Total	mg/l CaCO <sub>3</sub>	2,00	2,00	2,00
Alcalinidad Fenoftaleina	mg/l CaCO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00
NaCL	mg/l	9,90	6,60	6,00
Sulfato	mg/l (SO <sub>4</sub> ) <sup>-2</sup>	<0,01	<0,01	<0,01
Sólidos totales	mg/l	0,70	-	-
CO <sub>2</sub>	mg/l	9	8	8
O <sub>2</sub>	mg/l	4	5	4
Presión	PSI	8	7	7
Cloruro	ppmCl	6	4	3
Calcio	ppm Ca	0,8	0,8	0,8
Magnesio	ppm Mg	0,5	1	0,7
Bicarbonato	ppm (HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	2,4	2,4	2,4
SI(ODDO-TOMSON)	Tendencia	N/A	N/A	N/A
Índice Saturación Langelier	-	0.05	-0.02	0.00

En la tabla 6 se encuentra también el cálculo del índice de Oddo-Tomson con un programa proporcionado por Di-CHEM, compañía de químicos y servicios.

Un índice de Oddo-Tomson positivo nos indica que el agua es incrustante y un valor negativo que el agua es corrosiva. Además si comparamos el pH de saturación del ensayo al mármol, con el pH del agua, podemos ver que los valores son prácticamente iguales, esto de acuerdo a la teoría de Langelier nos indica que el agua que circula por las tuberías es inerte. Los resultados de la tabla 4 muestran que el agua de lavado procedente de la condensación en las turbinas no es corrosiva, esto se pudo comprobar en el paro de planta, al verificar el estado interior de las tuberías que transportan el agua y los tubos del intercambiador agua-agua del desalador, en los cuales no se observó ningún signo de desgaste ni de incrustaciones. En la tabla 4 y 5 se puede ver que la velocidad de corrosión en las líneas de alimentación de agua es baja, esto concuerda con las propiedades físico-químicas del agua que se muestran en la tabla 6 y el índice de saturación que indica que esta agua no tiene ninguna tendencia corrosiva.

También se realizó el monitoreo de los parámetros físico-químicos del agua efluente del desalador, se tomó muestras cada siete días durante dos semanas; los resultados se muestran en la tabla 7. Tenemos los diferentes parámetros del agua de descarga de la desaladora, para evaluar la tendencia agresiva del agua nos valemos de índice de Oddo-Tomson y el índice de saturación de Langelier, tienen valor negativo, lo que nos indica que la tendencia del agua es agresiva.

El grado de mineralización (contenido de sales) del agua efluente de la desaladora, es mayor que el de el agua de lavado, de alguna manera esto concuerda con la

diferencia en la velocidad de corrosión en los dos medios, mayor en el agua efluente de la desaladora.

**Tabla 7 Parámetros del agua de salida del desalador**

PARÁMETRO	UNIDAD	SEMANAS	
		1	2
pH	-	5,84	5,73
pH Saturación Ensayo al Mármol	-	6.25	6.23
Temperatura	°C	119,0	120,0
Dureza Total	mg/l CaCO <sub>3</sub>	20,00	23,00
Dureza Cálcica	mg/l CaCO <sub>3</sub>	16,00	18,00
Dureza Magnésica	mg/l CaCO <sub>3</sub>	4,00	5,00
Hierro	mg/l	1,16	1,36
Alcalinidad Total	mg/l CaCO <sub>3</sub>	40,00	38,00
Alcalinidad Fenoftaleina	mg/l CaCO <sub>3</sub>	0,00	0,00
NaCL	mg/l	372,54	364,44
Sulfato	mg/l (SO <sub>4</sub> ) <sup>-2</sup>	7,00	8,00
Sólidos totales	mg/l	-	-
CO <sub>2</sub>	mg/l	50	53
O <sub>2</sub>	mg/l	<0.1	<0.1
Presión	PSI	90	92
Cloruro	ppmCl	225,8	220,9
Calcio	ppm Ca	6,4	7,2
Magnesio	ppm Mg	1	1,2
Bicarbonato	ppm (HCO <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	49	46
SI(ODDO-TOMSON)	Tendencia	-1,12	-1,11
Índice Saturación Langelier	-	-0.41	-0.50

### **3. CAPITULO III**

#### **3.1. Discusión.**

El crudo alimentado a sistemas de destilación no se encuentra totalmente libre de impurezas (residuos químicos, arcillas, salmuera), estas impurezas generalmente causan problemas en los equipos de la planta. Se puede encontrar depósitos de sales en las tuberías y en las superficies de los intercambiadores, además contribuyen a la corrosión del sistema de destilación.

Entre los procedimientos para controlar la corrosión en la unidad de destilación, el desalado de crudo es uno de los más usados. En las unidades de destilación modernas se requiere alta eficiencia en los intercambiadores de calor, para recuperar la mayor cantidad de energía posible, para lograrlo se requiere que el fluido que pase a través de los intercambiadores, ensucie lo menos posible la superficie de intercambio; el desalado de crudo retira gran parte de los contaminantes inorgánicos lo que reduce la posibilidad de ensuciamiento de las superficies.

Si la eficiencia del proceso de desalado aumenta, el contenido de sales en el crudo alimentado a la unidad de destilación disminuye. Se vuelve importante el análisis de las variables involucradas en el proceso de desalado, para obtener un mejor funcionamiento del sistema y menor posibilidad de ataque corrosivo en la unidad de destilación.

### **3.1.1.Desalado Variables Involucradas**

#### **3.1.1.1.Energía de Mezcla (Caída de Presión en el Mixer)**

Una de las variables del proceso de desalado es la energía de mezcla que se aplica en el sistema mixer, la cual puede ser cuantificada por la caída de presión en el mismo. Si la energía de mezcla aplicada al flujo de crudo y agua es demasiado baja, las fases crudo y agua no entran en íntimo contacto, por lo tanto el agua de lavado no puede llegar a todas las gotas de salmuera distribuidas en el crudo, dando como resultado una eficiencia de desalado baja.

En los gráficos 2 y 4 podemos ver que al aumentar la caída de presión en el mixer la eficiencia de desalado aumenta.

Si la energía de mezcla aplicada a al flujo agua-crudo es muy alta, las gotas de agua se volverán más pequeñas cuanto más grande sea la caída de presión en el mixer. A menor tamaño de gotas la deshidratación del crudo se vuelve más complicada. Al mirar la ecuación 3, la fuerza de atracción entre las gotas de agua inmersas en un campo eléctrico depende del tamaño de las mismas, a menor tamaño menor fuerza de atracción; el gráfico 3 nos muestra este efecto, cuando aumenta la caída de presión en el sistema mixer, la concentración de agua en el crudo efluente del desalador aumenta.

El gráfico 2 muestra una tendencia creciente de la eficiencia de desalado con la caída de presión en el mixer. En el campo el máximo de caída de presión en el mixer al que se pudo llegar fue 8 PSI, la limitante para esto fueron las bombas de

alimentación de agua fresca. Con una caída de presión en el mixer de 6PSI se empezó a tener problemas en el funcionamiento de las bombas, principalmente vibración excesiva. Aunque el gráfico 2 muestra que podemos aumentar la eficiencia de desalado aumentando la caída de presión por sobre 7 PSI, en la práctica esto no es recomendable ya que se puede producir daño del equipo, concretamente de las bombas de agua fresca.

### **3.1.1.2. Demulsificante**

Otro factor importante en el desalado es la dosificación de demulsificante. Una teoría a cerca del funcionamiento de los demulsificantes de la emulsión agua en crudo dice: que estos neutralizan a los emulsificantes presentes en la emulsión debido a su tendencia a formar emulsiones crudo en agua.<sup>20</sup> La dosificación excesiva del demulsificante conducirá a la formación de una emulsión inversa (crudo en agua), lo que conducirá a un pequeño arrastre de crudo con el agua efluente del desalador, es decir esta agua tendrá apariencia aceitosa. Hay que recordar que los demulsificantes son agentes de superficie y tienen gran afinidad por la interfase crudo-agua<sup>21</sup> en consecuencia se puede tener disminución de la eficiencia de desalado debido a la formación de una capa de demulsificante alrededor de las gotas de agua, que dificultará el contacto del agua de lavado con la salmuera.

La baja dosificación del demulsificante, dificulta la coalescencia de las gotas de agua en el proceso de deshidratación electrostático, que depende del tamaño de las gotas presentes; las gotas de agua no “crecen” al chocar con otras. Resumiendo, si la

---

<sup>20 22</sup> Estudio del sistema de deshidratación en la planta Samaria II; PEMEX

dosificación de demulsificante es baja, la eficiencia de desalado tenderá a disminuir. Lo expuesto anteriormente concuerda con los gráficos 4 y 5 obtenidos con datos de la desaladora de la Topping Plant de AEC Ecuador.

### **3.1.1.3. Agua de Lavado**

El agua de lavado, inyectada en la corriente de crudo en el proceso de desalado es la receptora del material inorgánico presente. Inyectar la cantidad de agua adecuada al sistema nos ayudará a mejorar el desalado. El inyectar una pequeña cantidad de agua al crudo disminuye la probabilidad de que el agua de lavado entre en contacto con todas las gotas de salmuera distribuidas en el crudo, con esto el “lavado” del crudo será deficiente y la eficiencia de desalado tiende a disminuir. El gráfico 6 muestra que a menor cantidad de agua la eficiencia de desalado disminuye. Ahora bien, el exceso de agua de lavado también puede resultar contraproducente. Al inyectar mayor cantidad de agua de lavado el flujo a través del “mixer” aumenta al igual que la velocidad de flujo, esto da como consecuencia un aumento del número de Reynolds del sistema lo que nos indica que la turbulencia aumentará, esto produce mayor efecto de mezcla de las fases crudo-agua en el mixer conduciendo a la formación de gotas cada vez más pequeñas que dificultan la deshidratación del crudo, como se indicó anteriormente.

### **3.1.1.4. Temperatura y Presión**

Otros parámetros a tomar en cuenta son la presión y la temperatura.

La viscosidad del crudo es función de la temperatura; en la deshidratación las gotas de agua en el seno del crudo, se alinean debido al campo eléctrico aplicado y tienden



a juntarse (coalescencia), además las gotas que tienen el suficiente peso tienden a “caer” al fondo del tanque; el desplazamiento de las gotas de agua se ve afectado por la viscosidad del crudo (en el caso de emulsiones agua en crudo, en las cuales la fase continua es el crudo); tiene a facilitarse cuando la viscosidad del crudo disminuye. El aumento de la temperatura disminuye la viscosidad del crudo, pero promueve la evaporación de los compuestos más volátiles del crudo, una evaporación dentro del tanque puede conducir a problemas operativos. La temperatura de operación del desalador debe ser lo suficientemente alta como para reducir la viscosidad del crudo y a la vez evitar la evaporación de alguno de los compuestos más volátiles.

Se busca que la presión en los tanques sea lo menor posible, con el fin de reducir costos de operación. La evaporación de los compuestos más volátiles del crudo puede conducir a fallas operativas, la presión en el desalador debe ser tal que asegure que no exista evaporación en el interior de los tanques.

Además la evaporación en el desalador puede conducir a una agitación del sistema, dificultando la coalescencia de las gotas en el seno del crudo lo que tendrá como efecto la disminución de la eficiencia del proceso.

En la topping plant se realiza la determinación diaria de pH,  $Fe^{++}$  y cloruros en el agua del acumulador de nafta. Como se mencionó anteriormente la desaladora salió de servicio aunque la unidad de destilación seguía operando, por esta razón se tuvo la oportunidad de comparar el contenido de cloruros en el agua del acumulador de naftas con y sin la desaladora en línea.

**Tabla 8 Concentración promedio de cloruros: Acumulador de nafta**

Desaladora	En Línea	Fuera de línea
ppm Cl <sup>-</sup>	250	1100
Salinidad Crudo	14,7	14,5

En la tabla 8 se puede comparar la concentración de cloruros en el agua del acumulador de nafta, con la desaladora operando (en línea) y fuera de servicio (fuera de línea), existe una marcada disminución de los cloruros disueltos. La fuente de estos cloruros está en las sales presentes en el crudo de alimentación a la torre de destilación, que debido a la temperatura se transformaron en cloruro de hidrógeno que asciende por la torre en forma de gas, al llegar a la zona de condensación el cloruro de hidrógeno se disuelve en el agua formando el ácido clorhídrico, que es arrastrado hasta el acumulador. Como se ve en los datos experimentales el desalador, disminuye la concentración del agente corrosivo de la torre de destilación, disminuyendo su fuente, las sales presentes en el crudo.

### **3.1.2. Inhibidores de Corrosión**

El inhibidor de corrosión usado en el sistema de condensación de naftas es de tipo filmogénico, es decir forma una película protectora que se comporta como una barrera ante los agentes de corrosión. El inhibidor está diseñado para adherirse tanto en zonas anódica como a las catódicas del material<sup>22</sup>. La dosificación recomendada por el proveedor es de 20 ppm.

---

<sup>22</sup> Casa proveedora del químico. Técnico presente en el campo

El químico se dosificó al sistema con la concentración recomendada, fue capaz de reducir la velocidad de corrosión, medida con la probeta de resistencia eléctrica.

El inhibidor es un líquido bastante viscoso, se lo aplica diluido para prevenir la formación de acumulaciones del mismo que puedan provocar a su vez corrosión localizada, que no se puede detectar con la probeta de corrosión lineal. Además con el inhibidor diluido mejora la dispersión del mismo en la boquilla de dosificación, Se utiliza como diluyente del inhibidor diesel producido en la planta para evitar que la fase acuosa arrastre el químico.

Otro químico usado en el domo de la torre de destilación es el neutralizante, este químico tiene la finalidad de regular el pH para minimizar el efecto de los agentes corrosivos sobre el material de la tubería. El principio activo es un etanol-amina. El neutralizante es soluble en agua, de ahí su eficiencia. Los agentes corrosivos como el ácido clorhídrico se encuentran en la fase acuosa así que es importante que el neutralizante pueda actuar sobre el agente corrosivo y para regular el pH del sistema. Un problema del uso de aminas como neutralizante es la posibilidad de formación de cloruro de amonio, que al ser insoluble podría producir ensuciamiento del equipo de condensación.

La adición del neutralizante se controla continuamente, regulando la cantidad inyectada para procurar que el pH del agua del acumulador de nafta este entre 6.5 y 7.0, es decir la dosificación del neutralizante no es fija sino que cambia según sea el pH medido en el agua del acumulador de nafta.

### **3.1.3.Sistemas de conducción de agua**

La agresividad del agua frente a los materiales metálicos depende de la naturaleza de la misma. Para evaluar la acción del agua en los sistemas de conducción es necesario tomar en cuenta sus parámetros físico-químicos tales como: dureza, pH, temperatura, gases disueltos ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), etc. Se debe tomar en cuenta todos los parámetros como un global y no cada uno por separado, para buscar la solución adecuada en el problema que se presente.

El agua de lavado utilizada en el proceso de desalado, tiene una concentración de oxígeno cercana a 5 ppm pero la corrosión del sistema de transporte de esta es muy bajo mientras que la concentración de oxígeno disuelto en el agua efluente del desalador es  $<0.1$  ppm la corrosión de los sistemas de conducción es mayor. De aquí la importancia de evaluar todos los parámetros del agua en conjunto.

Es importante evaluar la velocidad de corrosión del sistema usando cualquier método disponible y en lo posible verificar visualmente el estado de los sistemas de transporte y almacenamiento del agua.

El agua de lavado utilizada en el desalado es producto de condensación en las turbinas de generación eléctrica, evaluando los parámetros físico-químicos, resulta que es prácticamente neutral en cuanto al ataque a materiales metálicos, además al comparar este resultado con la velocidad de corrosión resulta que no existe ninguna contradicción debido a que la velocidad de corrosión es bajísima.

### **3.1.4.Valores Recomendados de las variables de Operación**

- Caída de presión en el mixer entre 5 y 6 PSI
- Cantidad de agua de lavado alrededor de 6% en volumen respecto a la alimentación de crudo.
- Rendimiento del demulsificante
  - Demulsificante A se recomienda dosificación de 37 ppm.
  - Demulsificante A se recomienda dosificación de 10 ppm.

### **3.2. Conclusiones**

El desalado de crudo disminuye la corrosión de la unidad de destilación, al disminuir las sales inorgánicas presentes en el crudo alimentado al proceso, que son los precursores de los agentes corrosivos. Un proceso de desalado eficiente disminuye la corrosión del sistema aguas abajo

El proceso de desalado de crudo es general, un lavado de impurezas inorgánicas del crudo con agua. La calidad del agua de lavado influirá en la eficiencia del desalado, un agua con una concentración de sales baja será mejor para el proceso.

Para mejorar la eficiencia del desalado de crudo es necesario un contacto íntimo entre el crudo y el agua de lavado, este contacto depende de la inyección de agua y de la caída de presión a través del mixer. Caídas de presión en el mixer, a razón de inyección de agua demasiado alta o demasiado baja, influirá negativamente en la eficiencia del proceso de desalado.

Dosificaciones de demulsificante demasiado altas o bajas afectan la eficiencia del desalado. Se debe encontrar la dosificación adecuada del químico demulsificante, tomando en cuenta que cada proceso de desalado es único.

La agresividad del agua frente a un material metálico, depende de su naturaleza. Se debe evaluar parámetro como: pH, dureza, mineralización (concentración cloruros, sulfatos, etc.), y evaluar estos parámetro como un global.

Los sistemas de conducción de agua de lavado y agua efluente del proceso de desalado, no requieren la adición de secuestrante de oxígeno, para proteger el sistema de la corrosión.

Información adicional que se relaciona directamente con los proceso de corrosión, puede ser obtenida a partir de las tendencias de temperatura registradas en las temperaturas de los intercambiadores y en la eficiencia de la destilación como tal.

La velocidad de corrosión de la unidad de destilación puede evaluarse mediante métodos no destructivos (ultrasonido), por análisis de iones presentes en la corriente de proceso o mediante el uso de testigos (cupones, probetas) expuestos en lugares adecuados.

El operador de la unidad de destilación debe estar preparado para efectuar cambios en la estrategia de lucha contra la corrosión, debido a que este fenómeno depende de muchos factores. Existen diferentes métodos para controlar la corrosión del equipo de destilación, es obligación del ingeniero combinarlos, para que el control de la corrosión resulte lo más efectivo y económico posible.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. PROTECCIÓN EN EL INTERIOR DE DUCTOS CON INHIBIDORES; PEMEX diciembre 2000.
2. DEGREMONT; Manual de aguas; 4ta edición; 1979.
3. Kenneth W. Warren PhD; REDUCTION OF CORROSION THROUGH IMPROVEMENTS IN DESALTING;; NATCO Houston, Texas; Presented to Benelux Refinery Symposium, Lanaken, Belgium, 1995.
4. Ministerio de Energía y Minas; “Seminario de Refinación y Control de Pérdidas en Refinerías”; Octubre 4 a 9 de 2004
5. Kenneth W. Warren and John Armstrong; DESALTING HEAVY CRUDE OILS- THE VENEZUELAN EXPERIENCE;; NATCO Group, Inc.
6. Metal Samples; CORRPRO Companies Inc.; Catalog IX 6a.
7. Villacrés Jaime; Optimización del sistema de desalado En la refinería Estatal de Esmeraldas; Quito 1986.
8. Pierre Wuitier; REFINO Y TRATAMIENTO QUÍMICO Tomo II; Capítulo 11 Destilación, Capítulo 12 Corrosion.
9. J. FORERO\*, J. DUQUE; NEW CONTACT SYSTEM IN CRUDE OIL DESALTING PROCESS; \*Ecopetrol - Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185 Bucaramanga, Santander, Colombia.



10. VOGEL, Arthur; QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA; Volumen I; Editorial KAPELUZ; Buenos Aires 1960.

11. AYRES, Gilbert, university of Texas; ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO; Segunda Edición; Ediciones Castillo; 1970.

## **ANEXOS**

## **ANEXO 1 Procedimientos de laboratorio**

### **Determinación de Cloruros en petróleo Crudo**

#### **Materiales:**

- Termómetros
- Probetas graduadas
- Un alón de 500 ml.
- Plancha de Calentamiento
- Un embudo de separación de 1000 ml.
- Titrador HACH

#### **Reactivos:**

- Agua destilada
- Xileno grado reactivo
- Nitrato de plata en 0.50 N.

#### **Procedimiento:**

- Homogeneizar la muestra de crudo, agitando el recipiente que la contiene.
- Tomar 100 ml de muestra en una probeta graduada y transferir la alícuota al embudo de separación.
- Lavar la probeta usada para tomar los 100 ml de muestra con 200 ml de xileno grado reactivo. Depositar el producto de estos lavado en el embudo de separación. El lavado tiene como fin, recuperar la muestra que se quedó adherida a las paredes de la probeta.
- Añadir 200 ml de agua caliente (60 a 70 °C) a la mezcla en el embudo de separación
- Agitar la mezcla en el embudo de separación por 5 minutos, sosteniendo fuertemente la tapa. Ventear el embudo de separación para liberar la presión generada por la evaporación de los compuestos más livianos presentes en la mezcla.
- Dejar reposar la mezcla por 30 minutos, para decantar el agua.
- Extraer del embudo de separación 100 ml de la fase acuosa.
- Titular el extracto acuoso con nitrato de plata 0.50 N, registrar el valor obtenido.

**Cálculos:**

Concentración de cloruros en el extracto acuoso

$$[Cl^-] = \frac{\text{Gasto Nitrato de Plata (ml)} * 0.50 N}{100 ml}$$

$$ppm Cl^- = [Cl^-] * \frac{35.5 g}{1 Eq_q Cl^-} * \frac{1000 mg}{1 g} = 35500 [Cl^-] \frac{mg}{l}$$

Salinidad del crudo en PTB (libras de cloruro de sodio equivalente por 1000 barriles de crudo)

$$PTB = ppm Cl^- * \frac{200 ml_{agua}}{100 ml_{crudo}} * \frac{1000 ml}{1 l} * \frac{159 l}{1 Bls} * \frac{1 g Cl^-}{1000 mg} * \frac{1 lb Cl^-}{453.6 g Cl^-} * \frac{58.5 lb NaCl}{35.5 lb Cl^-}$$

$$PTB = 1.16 ppm Cl^-$$

## **Método HACH (Espectrofotómetro) para determinar iones hierro + 2 (Fe<sup>++</sup>)**

Materiales:

- Piceta plástica
- Celda de carga de muestra de 25 ml
- Espectrofotómetro

Procedimiento:

- Enjuagar la celda; una vez con agua destilada y tres veces con un poco de muestra.
- Poner la muestra de agua en la celda hasta llegar a la marca.
- Cargar el programa del espectrofotómetro, para cuantificar hierro 2 (programa 265) y fijar la longitud de onda en 510 nm.
- Introducir la celda en el aparato y correr el cero.
- En la celda adicionar el indicador de hierro 2 ( FerroVer ®) y esperar tres minutos.
- Colocar la celda en el equipo y realizar la medida.

El equipo muestra la concentración de hierro +2 en la solución en mg / l.

## ANEXO 2 Datos experimentales

Los datos de las tablas 9 a 12 son producto del tratamiento de los datos experimentales recogidos en la planta.

**Tabla 9 Datos para los Gráficos 2 y 3**

$\Delta P$ PSI	3,50	4,00	5,00	7,00	Prom. Demulsi
% Eficiencia desalado	61,62	60,54	67,21	74,28	37 ppm
		59,61	63,67	71,21	73 ppm
		-	-	67,91	55 ppm

Demulsif ppm	18,00	37,00	73,00	
% Eficiencia	59,87	60,54	59,61	4 PSI
		67,21	63,67	5 PSI
		74,28	71,21	7 PSI

**Tabla 10 Datos para gráfico 5**

$\Delta P$ PSI	4,00	5,00	ppm demul
% Eficiencia desalado 5.61% agua lavado		46,72	0.0
	-	56,36	8,2
	50,11	57,00	10.0
	-	57,32	16,7

**Tabla 11 Datos para Gráfico 6**

% agua lavado	5,00	5,77	7,69	$\Delta P$
% Eficiencia desalado	50,68	70,39	65,65	5 PSI

Demulsificante A 37ppm

**Tabla 12: Datos para gráfico 8**

		Agosto	Septiembre	Octubre	Noviembre	Diciembre	Enero
Promedio	PTB in	16,46	16,84	15,91	14,89	13,58	14,13
	PTB out	6,05	6,20	6,30	5,25	5,85	7,01
	Eficiencia	63,24	63,18	60,40	64,74	56,92	50,39

**Tabla 13: Datos del Corrosómetro para gráfico 9**

Fecha	Lectura	Check	Velocidad de Corrosión
12-Ene-06	465.0	837.0	-
16-Ene-06	483.0	838.0	3,29
18-Ene-06	490.0	837,5	2,56
20-Ene-06	496,5	837,5	2,37
21-Ene-06	499.0	837,5	1,83
22-Ene-06	501.0	837,5	1,46

Las lecturas en la tabla 13 corresponden a la probeta de corrosión lineal ubicada a la salida del condensador de productos de cabeza. El valor de check es la medida de la resistencia del elemento de referencia. Un valor similar nos asegura el adecuado funcionamiento del equipo

**Tabla 14: Análisis del agua del acumulador. Gráfico 10**

Día enero	pH	Hierro, ppm	Cloruros, ppm	H2S ppm
12	6,43	0,40	1500	4
13	6,84	0,38	750	4
14	6,85	0,20	530	4
15	6,92	0,20	820	4
16	6,90	0,29	545	4
17	6,99	0,28	745	4
18	7,11	0,23	1355	4
19	7,38	0,07	935	4
20	7,01	0,09	1000	4
21	7,08	0,09	875	4
22	7,18	0,07	835	4

**Tabla 15: Monitoreo de bacterias.**

TOPPING PLANT	(COL/mL)	
	APB	SRB
Tipo de Bacteria		
Fecha de Medida		
T-1300	> 100	0
V-126 OUTLET	0	0
V - 125 INLET	> 100	0
V - 125 OUTLET	> 100	0

**Tabla 16: Datos en planta**

MES	CRUDO DEL V-125				AGUA DEL V-125						AGUA ACUMULADOR V-126			
	SAL EN CRUDO		BSW		Cloruros		pH		Hierro		Cloruros	pH	Hierro	H <sub>2</sub> S
	PTB	PTB	% V.	% V.	mg/L	mg/L	pot. H.	pot. H.	mg/L	mg/L	PPM	pot. H.	PPM	PPM
	FECHA	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT	OUT	OUT	OUT
01-Ago-05	17,11	6,63	0,38	0	3,5	345	6,78	5,87	0,41	1,66	710	7,26	1,18	2
02-Ago-05	19,02	6,11	0,35	0,15	6,5	475	6,46	5,46	0,71	2,32	825	7,42	1,21	2
03-Ago-05	20,10	11,20	0,39	0	6,5	460	6,61	5,72	0,73	2,41	830	7,10	1,37	2
04-Ago-05	18,42	8,72	0,3	0	6,5	455	6,74	5,70	0,89	1,98	845	7,03	1,09	2
05-Ago-05	CAMBIO LABORATORISTA													
06-Ago-05	18,67	5,46	0,2	0,1	5	430	7,06	5,70	0,34	1,41	720	7,13	0,53	2
07-Ago-05	20,10	6,00	0,3	0,1	4	420	6,55	5,46	0,94	1,57	765	7,07	0,5	2
08-Ago-05	18,09	6,03	0,3	0,1	4	355	6,98	5,56	0,40	1,50	725	7,18	0,49	2
09-Ago-05	18,96	6,32	0,2	0,1	4	395	6,95	5,63	0,46	1,40	785	7,16	0,76	2
10-Ago-05	16,66	5,17	0,3	0,1	4	355	7,09	5,55	0,46	1,34	780	7,13	0,65	2
11-Ago-05	16,94	5,74	0,2	0,01	4	325	7,09	5,59	0,34	1,42	845	7,02	0,81	2
12-Ago-05	17,52	5,74	0,1	0,1	3	325	7,03	5,47	0,34	1,45	905	6,95	2,61	1,5
13-Ago-05	15,51	5,46	0,3	0,1	3	315	7,02	5,35	0,39	1,38	855	7,14	1	2
14-Ago-05	13,21	4,31	0,3	0,1	3	335	7,05	5,41	0,47	1,54	755	7,02	0,72	2
15-Ago-05	13,21	4,31	0,2	0,1	2	295	7,05	5,80	1,00	0,99	640	7,29	0,47	2
16-Ago-05	16,08	5,46	0,2	0,1	4	330	7,11	6,22	0,29	0,81	605	7,33	0,24	2
17-Ago-05	out of operation													
18-Ago-05	out of operation													
19-Ago-05	out of operation													
20-Ago-05	start up operation													
21-Ago-05	15,22	5,46	0,3	0,15	4	385	7,07	6,39	0,42	0,85	995	6,99	10,1	0,3
22-Ago-05	13,50	5,46	0,2	0,1	6	280	6,93	6,17	0,32	0,89	795	7,22	0,35	2
23-Ago-05	13,79	5,46	0,2	0,1	5	305	6,87	6,09	0,49	0,68	650	7,21	0,34	2
24-Ago-05	15,80	5,17	0,2	0,02	4	385	7,08	6,22	0,30	0,75	700	7,07	0,65	2
25-Ago-05	16,66	6,34	0,3	0,4	5	355	7,21	6,19	0,32	0,79	725	7,11	0,22	2
26-Ago-05	14,65	5,46	0,2	0,2	5	240	7,19	6,05	0,33	0,83	1120	6,93	2,39	2
27-Ago-05	15,79	6,89	0,2	0,15	5	280	7,80	6,09	0,35	0,82	650	7,09	0,69	2
28-Ago-05	16,66	6,03	0,2	0,15	5	300	7,11	5,86	0,49	0,95	725	6,93	0,55	2
29-Ago-05	15,51	6,61	0,2	0,2	5	285	7,16	5,91	0,43	0,93	545	6,96	0,89	2
30-Ago-05	14,36	6,03	0,2	0,2	4	250	7,11	5,88	0,56	1,05	715	7,09	0,42	2
31-Ago-05	15,50	6,31	0,3	0,2	3	240	6,79	5,72	0,34	1,25	645	7,25	0,43	2
01-Sep-05	15,50	6,03	0,15	0,15	4	220	6,57	5,83	0,42	1,22	915	7,71	0,29	2
02-Sep-05	15,20	6,00	0,3	0,3	5	310	6,70	5,70	0,41	1,22	585	7,01	0,67	2
03-Sep-05	19,81	6,03	0,2	0,25	5	335	6,34	5,88	0,51	0,97	675	6,95	0,71	2
04-Sep-05	17,23	6,32	0,3	0,2	5	325	6,75	6,23	0,71	0,86	680	7,17	0,17	2
05-Sep-05	17,52	6,61	0,2	0,1	5	305	6,88	6,18	0,37	0,85	805	7,21	0,17	2
06-Sep-05	16,94	6,03	0,2	0,2	5	265	6,76	5,94	0,41	0,83	625	7,18	0,42	2
07-Sep-05	18,10	6,60	0,2	0,15	4	285	6,89	5,91	0,45	0,89	665	7,15	0,52	2
08-Sep-05	16,65	6,03	0,1	0,15	4	330	6,12	5,99	2,81	0,92	660	7,40	0,66	4
09-Sep-05	15,79	5,74	0,2	0,15	5	325	6,97	6,34	0,38	0,70	620	7,39	0,23	3
10-Sep-05	17,52	5,46	0,2	0,1	3	320	7,13	6,39	0,52	0,61	605	7,45	0,41	4
11-Sep-05	16,08	5,74	0,1	0,1	5	305	7,10	6,32	0,34	0,66	655	7,48	0,24	4



12-Sep-05	16,94	5,46	0,3	0,1	5	285	7,12	6,27	0,38	0,66	685	7,49	0,13	4
13-Sep-05	17,52	6,32	0,2	0,1	6	315	7,13	6,33	0,47	0,63	600	7,48	0,42	4
14-Sep-05	SHUTT DOWN POWER PLANT													
15-Sep-05	ESTABILIZACION													
16-Sep-05	18,38	10,91	0,3	0,15	5	360	7,16	6,51	0,47	0,53	670	7,29	0,24	4
17-Sep-05	17,81	6,89	0,4	0,2	5	520	6,86	6,70	0,47	0,53	590	7,40	0,24	3
18-Sep-05	19,24	6,32	0,4	0,2	5	490	6,81	6,75	0,39	0,41	610	7,25	0,25	3
19-Sep-05	17,81	6,61	0,4	0,2	5	340	6,75	6,48	0,55	0,65	700	7,44	0,34	3
20-Sep-05	17,79	6,52	0,3	0,25	5	330	6,76	6,63	0,50	0,65	650	7,54	0,25	3
21-Sep-05	17,23	6,60	0,4	0,3	5	320	7,03	6,36	0,59	0,91	840	7,31	0,31	3
22-Sep-05	15,51	6,03	0,3	0,2	5	320	6,92	6,28	0,61	0,90	775	7,36	0,14	3
23-Sep-05	16,94	6,60	0,4	0,2	5	310	7,05	6,38	0,60	0,75	540	7,33	0,08	3
24-Sep-05	18,09	6,61	0,3	0,2	5	315	6,98	6,28	0,62	0,47	650	7,32	0,13	3
25-Sep-05	18,09	6,61	0,4	0,25	5	330	6,75	6,43	0,70	1,00	605	7,54	0,12	3
26-Sep-05	19,24	6,61	0,45	0,45	5	340	6,88	6,45	2,25	0,97	710	7,42	0,38	3
27-Sep-05	15,80	5,74	0,45	0,2	5	330	6,75	6,51	2,20	0,95	690	7,40	0,34	3
28-Sep-05	18,09	6,61	0,35	0,35	6	330	6,88	6,50	0,76	0,97	715	7,40	0,12	4
29-Sep-05	18,09	6,61	0,1	0,05	6	370	7,14	6,26	0,67	1,19	670	7,39	0,56	5
30-Sep-05	18,09	6,61	0,1	0,15	6	285	7,15	6,15	0,90	1,27	690	7,35	0,91	5
01-Oct-05	18,09	6,32	0,3	0,15	5	395	6,90	6,03	0,75	1,01	560	7,37	0,95	4
02-Oct-05	17,81	6,61	0,2	0,2	6	400	6,84	6,29	1,41	0,80	540	7,32	0,29	4
03-Oct-05	18,09	6,61	0,15	0,5	4	375	6,93	6,21	0,58	0,88	535	7,38	0,93	4
04-Oct-05	15,22	6,89	0,3	0,2	4	320	7,10	6,24	0,54	0,84	560	7,38	0,42	5
05-Oct-05	18,35	6,61	0,5	0,2	4	395	7,15	6,36	0,56	0,66	515	7,36	0,38	4
06-Oct-05	16,66	6,61	0,2	0,1	5	315	7,03	6,29	0,51	0,80	520	7,34	0,27	4
07-Oct-05	13,79	6,61	0,3	0,2	4	285	7,18	6,43	0,58	1,02	575	7,43	0,2	4
08-Oct-05	17,81	6,61	0,2	0,1	4	295	7,05	6,41	0,52	0,72	580	7,39	0,27	4
09-Oct-05	15,51	6,61	0,3	0,2	4	270	6,97	6,17	0,49	0,70	595	7,39	0,48	4
10-Oct-05	PARO PROGRAMADO TOPPING													
11-Oct-05	ESTABILIZACION													
12-Oct-05	ESTABILIZACION													
13-Oct-05	15,70	6,61	0,3	0,2	4	370	7,06	6,79	0,48	0,68	775	7,46	0,31	5
14-Oct-05	14,90	6,43	0,2	0,2	4	360	7,02	6,75	0,35	0,62	715	7,41	0,35	5
15-Oct-05	13,80	7,20	0,3	0,2	4	260	6,97	6,12	0,48	0,91	775	7,48	0,6	5
16-Oct-05	13,80	6,80	0,3	0,3	4	290	6,99	6,38	0,34	0,99	625	7,32	0,21	5
17-Oct-05	15,00	12,00	0,3	0,3	DESALADORA EN ESTABILIZACION									
18-Oct-05	13,90	7,70	0,3	0,2	4	570	6,59	6,95	0,35	0,95	680	7,84	0,25	
19-Oct-05	15,90	6,50	0,35	0,15	4	535	7,28	6,48	0,57	0,80	585	7,48	0,6	4
20-Oct-05	15,80	6,32	0,3	0,2	3	585	7,12	6,51	0,53	1,03	600	7,51	0,28	4
21-Oct-05	16,94	6,32	0,3	0,1	4	575	7,10	6,38	0,57	0,85	620	7,38	0,31	4
22-Oct-05	17,52	5,74	0,2	0,1	3	515	7,21	6,43	0,42	1,03	645	7,39	0,38	4
23-Oct-05	16,66	5,17	0,3	0,2	4	435	7,25	6,45	0,62	1,14	610	7,51	0,38	4
24-Oct-05	16,08	5,74	0,2	0,1	4	395	7,13	6,35	0,57	1,13	590	7,22	0,38	4
25-Oct-05	14,93	5,46	0,25	0,15	3	395	7,14	6,06	0,53	1,29	560	7,11	0,22	4
26-Oct-05	14,65	5,17	0,2	0,15	5	415	6,98	5,90	0,98	1,51	610	7,11	0,44	4
27-Oct-05	PARO PROGRAMADO TOPPING													
28-Oct-05	PARO PROGRAMADO TOPPING													
29-Oct-05	16,66	5,46	0,2	0,3	3	475	6,96	6,13	0,66	1,59	450	7,09	1,07	4

30-Oct-05	14,65	5,46	0,25	0,1	5	340	6,67	5,88	0,60	1,47	490	7,05	0,91	4
31-Oct-05	14,93	5,17	0,4	0,25	3	295	6,76	6,05	0,65	1,48	635	6,96	0,34	4
01-Nov-05	14,07	5,17	0,35	0,25	3	375	6,86	5,91	0,69	1,49	635	7,11	0,21	5
02-Nov-05	13,79	5,46	0,3	0,2	3	305	6,65	5,87	0,65	1,89	560	7,06	2,5	5
03-Nov-05	16,95	8,30	0,35	0,25	5	340	6,70	5,80	0,76	1,88	645	7,11	0,24	3
04-Nov-05	13,49	5,45	0,25	0,25	16	280	6,82	5,89	0,55	1,77	575	6,90	0,16	3
05-Nov-05	12,06	5,16	0,2	0,2	4	295	6,90	5,75	0,61	2,01	622	6,70	0,55	4
06-Nov-05	15,50	6,03	0,2	0,15	4	315	6,94	6,04	0,69	1,87	565	6,75	0,27	4
07-Nov-05	14,07	5,74	0,2	0,2	4	355	7,24	6,66	0,82	0,16	525	7,08	0,25	4
08-Nov-05	14,07	6,03	0,15	0,15	9	410	7,02	6,54	0,72	1,51	595	6,85	0,22	4
09-Nov-05	16,08	6,60	0,2	0,25	6	390	7,23	6,59	0,92	1,78	665	7,43	0,22	4
10-Nov-05	15,50	6,03	0,2	0,2	6	380	7,29	6,42	0,87	1,77	580	7,17	0,22	4
11-Nov-05	16,65	6,89	0,25	0,25	7	395	7,17	6,38	0,86	1,75	600	7,22	0,24	4
12-Nov-05	16,38	6,55	0,3	0,3	9	475	7,02	6,19	1,33	2,52	585	6,77	1,67	4
13-Nov-05	16,37	6,31	0,1	0,2	9	795	7,60	6,96	0,83	3,02	550	7,53	0,49	4
14-Nov-05	14,93	6,03	0,3	0,25	5	365	7,22	6,57	0,78	1,93	525	7,49	0,34	4
15-Nov-05	15,22	6,31	0,2	0,15	5	375	7,02	6,11	0,66	1,95	575	6,93	0,27	4
16-Nov-05	14,36	6,03	0,3	0,15	4	430	6,84	5,90	0,82	2,06	675	6,84	0,45	4
17-Nov-05	14,07	5,74	0,2	0,1	4	420	6,86	6,06	0,56	1,81	555	6,93	0,71	4
18-Nov-05	13,79	5,74	0,25	0,1	5	385	7,11	6,15	0,61	1,91	800	6,97	0,42	4
19-Nov-05	15,51	5,46	0,25	0,1	4	475	6,79	5,91	0,93	2,04	595	6,86	0,25	4
20-Nov-05	16,94	5,74	0,25	0,15	4	530	6,85	5,95	0,78	1,83	535	6,98	0,56	4
21-Nov-05	13,50	5,17	0,25	0,15	5	325	7,11	6,09	0,75	1,75	515	7,05	0,13	4
22-Nov-05	14,07	5,17	0,2	0,2	4	460	6,93	5,84	0,70	2,02	465	7,26	0,39	4
23-Nov-05	12,35	3,73	0,1	0,2	4	635	6,79	5,96	0,45	2,38	645	6,98	0,17	4
24-Nov-05	14,36	4,88	0,3	0,25	4	430	7,10	5,89	0,79	1,89	496	7,27	0,27	5
25-Nov-05	12,06	4,88	0,2	0,2	4	450	6,93	5,98	0,92	2,03	720	7,16	0,07	4
26-Nov-05	14,93	4,31	0,25	0,15	6	490	7,00	6,07	0,88	1,74	570	6,98	0,15	4
27-Nov-05	14,36	4,31	0,2	0,25	4	775	6,96	6,02	1,09	1,68	665	6,99	0,14	4
28-Nov-05	16,08	4,60	0,2	0,2	4	460	6,94	5,92	0,97	1,52	475	6,93	0,14	4
29-Nov-05	17,52	4,60	0,4	0,2	4	505	7,11	6,04	5,90	1,64	495	7,12	0,1	4
30-Nov-05	18,48	3,46	0,2	0,3	4	455	7,43	6,10	1,10	1,47	460	7,10	0,1	5
01-Dic-05	15,50	4,02	0,3	0,15	4	340	7,05	6,23	0,99	1,62	415	7,30	0,36	5
02-Dic-05	15,50	4,59	0,3	0,15	4	345	6,87	6,15	0,92	1,76	410	7,17	0,15	5
03-Dic-05	14,93	5,74	0,2	0,2	4	350	6,93	6,22	0,79	1,12	455	7,22	0,14	5
04-Dic-05	12,63	4,88	0,1	0,2	5	265	6,42	5,97	0,91	1,95	525	7,30	0,3	5
05-Dic-05	12,92	6,31	0,1	0,1	4	295	6,09	5,71	0,98	2,04	500	6,91	0,32	5
06-Dic-05	12,94	6,03	0,1	0,15	4	300	6,16	5,75	0,74	1,79	515	7,07	0,29	5
07-Dic-05	14,36	5,16	0,2	0,2	5	325	6,22	5,84	0,74	1,81	410	7,12	0,26	5
08-Dic-05	13,49	4,59	0,1	0,15	4	280	6,09	5,73	0,57	3,85	440	6,94	0,27	5
09-Dic-05	14,07	4,88	0,1	0,15	4	245	6,42	5,79	0,69	2,77	475	7,48	0,35	5
10-Dic-05	11,77	4,59	0,25	0,15	4	210	6,54	5,89	1,09	1,94	445	7,22	0,46	5
11-Dic-05	12,69	4,59	0,1	0,15	6	205	6,50	5,78	0,65	1,60	455	7,05	0,23	5
12-Dic-05	12,34	4,88	0,15	0,1	5	200	6,51	5,93	0,87	1,89	460	7,14	0,38	5
13-Dic-05	12,06	4,02	0,2	0,15	5	245	6,33	5,87	0,43	1,87	490	7,07	0,29	5
14-Dic-05	14,30	5,90	0,2	0,15	5	280	6,61	5,83	1,07	1,69	550	6,98	0,24	5
15-Dic-05	14,60	6,20	0,25	0,25	4	260	7,05	6,22	0,56	1,45	750	6,94	0,17	5
16-Dic-05	13,00	6,50	0,3	0,25	3	245	6,64	5,84	0,80	1,16	760	7,07	0,17	5

17-Dic-05	14,40	5,90	0,3	0,2	7	230	7,31	5,83	1,66	1,38	860	6,90	0,36	5
18-Dic-05	12,00	6,30	0,2	0,15	4	250	7,50	6,66	1,28	1,27	950	7,27	0,12	5
19-Dic-05	12,10	6,80	0,2	0,2	4	220	6,98	6,09	0,90	1,32	495	7,01	0,1	5
20-Dic-05	11,60	6,70	0,25	0,3	3	215	7,18	5,82	0,33	1,25	745	6,95	0,15	5
21-Dic-05	16,10	7,10	0,3	0,3	4	275	7,20	5,96	0,43	1,09	855	6,91	0,11	5
22-Dic-05	13,50	7,00	0,3	0,2	5	240	7,02	5,83	0,46	1,17	575	6,93	0,09	5
23-Dic-05	14,00	6,10	0,35	0,35	5	225	7,10	5,80	0,51	1,27	755	6,98	0,09	5
24-Dic-05	14,40	6,50	0,3	0,3	3	250	6,95	5,87	0,54	1,11	565	7,01	0,12	5
25-Dic-05	15,70	6,80	0,25	0,35	3	275	6,89	5,95	0,36	1,05	440	6,90	0,14	5
26-Dic-05	13,70	6,40	0,2	0,2	3	225	6,93	5,73	0,37	1,36	1235	6,84	0,22	5
27-Dic-05	15,70	6,70	0,3	0,35	2	290	6,89	5,96	0,31	1,46	430	6,91	0,07	1
28-Dic-05	12,90	5,00	0,15	0,15	4	305	6,79	5,88	0,42	1,28	560	6,87	0,17	4
29-Dic-05	15,50	6,50	0,15	0,2	5	255	6,33	5,86	0,43	1,25	700	6,91	0,11	4
30-Dic-05	14,00	7,20	0,2	0,15	5	250	6,12	5,79	0,54	1,44	460	6,37	12,1	4
31-Dic-05	12,80	5,90	0,15	0,15	4	245	6,07	5,80	0,61	1,39	530	5,51	33,6	4
01-Ene-06	13,10	6,20	0,15	0,15	7	275	5,78	5,39	5,78	5,39	475	4,57	49,5	4
02-Ene-06	14,70	6,20	0,15	0,2	4	275	6,04	5,88	0,55	1,50	535	6,43	6,4	4
03-Ene-06	15,50	7,70	0,1	0,1	6	255	6,35	5,96	0,51	1,47	820	6,95	6,9	4
04-Ene-06	15,00	7,50	0,35	0,25	8	305	6,36	5,98	0,31	1,43	410	7,27	0,75	4
05-Ene-06	16,10	7,80	0,35	0,3	5	285	6,56	5,91	0,79	1,49	385	7,12	0,22	4