



Radicado: NC2017/0006628

Folios: 17

Dependencia: 2020 Fecha: 2019-02-08 10:48:15

Tipo aplicación: Respuesta a requerimiento

Cartagena, febrero 8 -2019

Para: Superintendente de Industria y Comercio (Nuevas creaciones)

De: Pedro Joaquín Gómez Pedraza

Referencia: Respuesta a requerimiento oficio número 15483 del expediente NC2017/0006628

Cordial saludo

La presente es para hacer entrega formal de los requerimientos exigidos en el oficio número.15483. Se da respuesta a los requerimientos solicitados en la descripción y las reivindicaciones

Gracias por la atención prestada

Att

Pedro Gómez Pedraza

CC 869666 de Soledad

Procedimiento para evitar que dos líquidos no miscibles permanezcan mezclados durante el tratamiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo al utilizar soluciones básicas o ácidas

## RESUMEN

Elementos como el azufre elemental (S), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), los mercaptanos y las olefinas que hacen parte de la carga total de gases licuados del petróleo dentro del proceso de refinación del petróleo, requieren de procedimientos especiales para poder eliminarlos y obtener derivados libres de estos elementos contaminantes que son muy perjudiciales a la salud y al medio ambiente. La carga total de gases licuados del petróleo, está compuesta por un 50% de olefinas (propileno y butileno) es la materia prima necesaria en la tercera etapa del proceso de polimerización del petróleo, y es la planta de polimerización la encargada de la transformación de los gases a gasolina.

En la actualidad el procedimiento que se lleva a cabo en la Refinería de Cartagena (REFICAR) presenta inconvenientes en la obtención de productos totalmente libres de azufre, ácido sulfídrico, mercaptanos y olefinas, debido a la presencia de incontrolables arrastres de reactivos utilizados para este fin, tales como la Monoetanolamina (MEA), la Dietanolamina (DEA), la soda cáustica y el ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Estos reactivos son indispensables en las diferentes etapas de refinación del petróleo, que al ser empleados en concentraciones acuosas por encima del 10% ocasionan sus arrastres y el taponamiento del catalizador de los reactores de la planta de polimerización, encargados de la transformación de los gases a gasolina. Impidiendo su trabajo en una forma óptima.

El procedimiento que se lleva a cabo en esta inventiva utiliza soluciones de MEA, DEA, soda cáustica y ácido fosfórico como reactivos en una concentración del 4%, siendo fundamental este parámetro para que desaparezcan los arrastres de estos reactivos. Evitando por lo tanto que se presente una mezcla permanente de soluciones de MEA, DEA, soda cáustica y ácido fosfórico con la carga total de gases licuados del petróleo, obteniendo en un 100% la conversión de olefinas a gasolina

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para evitar que dos líquidos no miscibles permanezcan mezclados durante el tratamiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo al utilizar soluciones básicas o ácidas

### 1) Campo técnico

La siguiente inventiva, está relacionada con un procedimiento con el cual se obtiene la solución de un problema técnico dentro de la técnica utilizada en el proceso químico de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo en la planta de polimerización. Evitando así, que dos líquidos no miscibles permanezcan mezclados.

La carga total de gases licuados del petróleo esta compuesta por un 50% de olefinas (propileno y butileno). La proporción entre los gases varía según el petróleo de origen y es la materia prima de la planta de polimerización, encargada de transformar las olefinas en gasolina polímera. El problema se origina cuando son empleadas soluciones básicas o ácidas tales como la Monoetanolamina (MEA), la Dietanolamina (DEA), la soda caústica y el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) en concentraciones por encima del 10% como reactivos para eliminar elementos contaminantes como el azufre elemental (S), ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) y los mercaptanos que hacen parte de la carga total de gases licuados del petróleo.

Cuando se utilizan estas soluciones en concentraciones por encima del 10% se presenta el problema en el cual dos líquidos no miscibles permanecen mezclados durante el procedimiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo, promoviendo su salida de los lechos de contacto donde deberían permanecer. Reaccionando y contaminando al catalizador de los reactores de la planta de polimerización encargados de la transformación de los gases a gasolina, causando disminución de la eficiencia de los reactores de conversión.

## 2) Estado de la técnica conocido

Actualmente en el proceso de refinación de los derivados líquidos y los gases licuados del petróleo en la Refinería de Cartagena (REFICAR) es utilizado el procedimiento de endulzamiento con soda causticas, pero en el caso de los gases licuados es necesario un riguroso control de la corrosión del gas propano producto y por lo tanto se hace necesario utilizar soluciones de aminas tales como la Monoetanolamina (MEA) o la Dietanolamina (DEA), soda caustica y el ácido fosfórico en soluciones acuosas en una concentración por encima del 10%. El uso de estas soluciones durante el procedimiento debe ser reemplazada cuando completan el 50% de su trabajo y la altura en los lechos de contacto es del 70%.

Por décadas han aplicado en el tratamiento de los derivados del petróleo las recomendaciones de la firma Universal Oil Product (UOP) haciendo énfasis en la necesidad relacionada con el uso de mayores o menores concentraciones de reactivos acorde a la cantidad de impurezas presentes en los crudos. En el transcurso del proceso, para evitar la corrosión del gas propano producto se han visto obligados a subir las densidades de las soluciones de soda cáustica pasando de 5°Be, 8°Be, 10°Be, 20°Be hasta 22°Be.

El petróleo en su proceso de refinación pasa por diferentes etapas, encontrando que, en la primera etapa, el petróleo que va hacer refinado es almacenado en tanques que tienen grandes volúmenes. Posteriormente, el petróleo pasa por un horno donde se cocina a temperatura de 400 °C, que lo transforma en vapores. Estos vapores entran por la parte inferior de la torre de destilación primaria o atmosférica. En su interior, esta torre opera a una presión próxima a la presión atmosférica y presenta numerosos compartimientos llamados bandejas donde se van separando los diferentes derivados del petróleo de acuerdo a su escala de temperatura de enfriamiento. De estos sitios salen los derivados del petróleo por conductos ya sea para ser almacenados o para ser enviados a la planta de tratamiento. Las fracciones liquidas más importantes son: el gasóleo pesado (carga fresca), A.C.P.M., kerosene y Jet- Fuel (J-1A).

En la primera etapa de refinación, los derivados líquidos del petróleo A.C.P.M., kerosene y Jet- Fuel (J-1A) cuando son enviados a la planta de tratamiento, originalmente esta unificado la utilización de soluciones de soda cáustica con una densidad de 5°Be para extraerles las impurezas que se presentan con un alto contenido de compuestos náftenicos.

En la segunda etapa de refinación, el gasóleo pesado obtenido en la primera etapa del proceso de refinación es la materia prima del craqueo catalítico. Este gasóleo pesado, entra en un reactor que tiene una temperatura de 450°C donde circula un catalizador a base de alúmina, encargado de fraccionar por craqueo catalítico las moléculas pesadas del gasóleo. En este proceso se obtienen derivados importantes como la carga total de gases licuados, las naftas livianas y pesadas craqueadas. Estas naftas craqueadas son enviadas a la planta de tratamiento donde entran en contacto con lechos de soluciones de soda cáustica con densidad de 5°Be, seguido por un segundo tratamiento con soluciones de soda cáustica con una densidad de 22°B. Estas dos densidades sirven para extraer de las naftas craqueadas, compuestos cresílicos bajo la forma de cresilato de sodio.

La tercera etapa del proceso de refinación del petróleo se lleva a cabo en la planta de polimerización y la carga total de gases licuados del petróleo, compuesta por un 50% de olefinas (propileno y butileno), es la materia prima del proceso de polimerización. En los reactores de polimerización, las olefinas son polimerizadas pasando de gases a gasolina. La carga total de gases licuados del petróleo, por estar con un alto contenido de mercaptanos, ácido sulfídrico y compuestos cresílicos se deben emplear soluciones de aminas como la Monoetanolamina (MEA) o la Dietanolamina (DEA), soda caustica y ácido fosfórico como reactivo en una concentración por encima del 10% para eliminar estos elementos contaminantes. Se hace un lavado final con agua antes de entrar a los reactores de polimerización, motivado por un riguroso control de la corrosión del gas propano producto.

Cuando se utilizan soluciones de aminas como la Monoetanolamina (MEA) o la Dietanolamina (DEA), soda caustica y ácido fosfórico en concentraciones por encima del 10% permiten que estas soluciones liquidas no miscibles sigan mezcladas durante el

procedimiento de refinación del petróleo, promoviendo por lo tanto su salida de los lechos de contacto. Estableciéndose, como la causa de los arrastres de gran cantidad de reactivos. Se presenta entonces, la baja conversión de las olefinas a gasolina debido a que el catalizador reacciona con estos reactivos que no se logran separar de la carga total de gases licuados del petróleo. Originan el taponamiento y contaminación del catalizador, ya que actúa como un filtro. Problemática consignada sin encontrar la solución en el estudio presentado por el Instituto Colombiano de Petróleo “optimización del proceso de endulzamiento de la carga total de gases licuados a la planta de polimerización” (Duque y Ortiz, 2001). Esta contaminación se presenta al reaccionar la solución de soda cáustica con el catalizador y se forma la sal de fosfato ácido de sodio:



### 3) Descripción de la invención

La tercera etapa del proceso de refinación del petróleo se lleva a cabo en la planta de polimerización y la carga total de gases licuados, compuesta por un 50% de olefinas (propileno y butileno), es la materia prima del proceso de polimerización. Durante el proceso de refinación del petróleo, elementos contaminantes como el azufre (S), ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), mercaptanos, compuestos cresílicos y las olefinas que hacen parte de la carga total de gases licuados del petróleo, al entrar en contacto con soluciones de MEA o DEA, soda caustica y ácido fosfórico empleadas en una concentración por encima del 10% como reactivos para eliminar estos elementos contaminantes, son los causantes de que dos líquidos no miscibles permanezcan mezclados durante el proceso de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo.

Estas soluciones de MEA, DEA, soda caustica y ácido fosfórico por tener una concentración por encima del 10%, no se separan de la carga total de gases licuados durante la tercera etapa del procedimiento de refinación del petróleo, haciendo desaparecer la ley física que establece que dos líquidos no miscibles se separan por diferencia de densidades. Lo que origina la salida de estas soluciones de los lechos de contacto donde deberían permanecer. Reaccionan y contaminan al catalizador de los

reactores de la planta de polimerización, disminuyendo la eficiencia de los reactores de conversión. Se presenta por lo tanto pérdidas de reactivos, baja conversión de olefinas a gasolina que, al ser incineradas en las teas contamina el medio ambiente. La gasolina polímera contaminada con olefinas atenta a la salud humana, ya que son reconocidos como elementos cancerígenos.

Para evitar que se presente esta problemática: es necesario que durante el procedimiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo para extraer el azufre elemental (S), ácido sulfídrico ( $H_2S$ ), mercaptanos compuestos cresílicos y las olefinas, emplear soluciones de MEA o DEA, soda caustica y el ácido fosfórico en una concentración del 4%. Al emplear concentraciones del 4% se evita que estas soluciones permanezcan mezcladas con la carga total de gases licuados durante el procedimiento de refinación del petróleo, impidiendo la formación de jabones de cresilato de aminas y de sodio. Estos jabones al formarse debido a que poseen dos radicales orgánicos uno hidrófilo y otro hidrófobo hacen soluble los hidrocarburos en el agua.

Además, las soluciones de MEA o DEA, soda caustica y ácido fosfórico en concentración del 4% deben ser reemplazadas durante el procedimiento de refinación de la carga total de gases licuados cuando cumplan el 30% de su trabajo, para impedir sobresaturación de las impurezas contaminantes que se emulsifican. Ejemplo típico que se presenta en el proceso de endulzamiento del ACPM con la soda caustica al emplear concentraciones de 5 °Be. Las soluciones de soda cáustica de muy baja densidad al entrar en contacto con el ACPM rápidamente llegan a un gastado del 50% de soda cáustica. Cuando se llega a este límite de gastado se produce un desprendimiento masivo de naftenato de sodio de las soluciones de soda cáustica, emulsionándose fuertemente con el ACPM. A nivel de laboratorio este fenómeno físico del desprendimiento de los naftenatos de sodio de la solución de soda cáustica se puede observar enfriando una muestra de solución de soda cáustica gastada. Quedando los naftenatos separados en la superficie de la solución de soda cáustica gastada, por tener menor densidad.

La altura de estas soluciones de MEA o DEA, soda caustica y ácido fosfórico en los lechos de contacto debe ser del 50% para evitar pequeños arrastres de reactivos por la velocidad de los gases licuados del petróleo, aumentando su eficiencia.

Análisis realizado donde la altura de las soluciones de soda caustica en los lechos de contacto estaba en 55% la eficiencia alcanzada de los reactores: 96%.

Análisis realizado donde la altura de las soluciones de soda caustica en los lechos de contacto estaba en 50% la eficiencia alcanzada de los reactores: 98%.

Hay que resaltar que el uso de soluciones diluidas son un factor importante por la alta solubilidad en el agua que tienen los mercaptanos corrosivos de bajo peso molecular demostrado en el estudio realizado sobre " La instalación de un sistema de lavado acuoso antes de los tratamientos de DEA y soda caustica para extraer los mercaptanos de bajo peso molecular y corrosivos altamente solubles en agua que son la fuente de corrosión en la carga total de gases" (Gómez, 1980) donde la carga total de gases licuados del petróleo con 3.000 partes por millón de compuestos de azufre y mercaptanos bajaban a 1.500 partes por millón con un solo lavado con agua. Por lo que también amerita la necesidad de un lavado extra con agua antes de entrar la carga total de gases licuados a la planta de polimerización como una variable, para que sea conservada e inmodificable la concentración del 4% en las soluciones de MEA o DEA, soda caustica y ácido fosfórico.

Posterior al lavado con agua de la carga total de gases licuados, se deben realizar los lavados individuales con cada una de las soluciones de MEA o DEA, soda caustica y ácido fosfórico en concentración del 4%. Todos estos lavados se efectúan antes de entrar la carga total de gases licuados a los reactores de la planta de polimerización encargado de la transformación de los gases a gasolina.

Las modificaciones del procedimiento ofrecen las siguientes ventajas

1. Optimización de la conversión de las olefinas en gasolina en un 100%. Con cero faltante de conversión. Recuperando todo el faltante adicional permanente.
2. Eliminación de la contaminación del catalizador, aumentado la vida útil de servicio.
3. Conservación del medio ambiente al evitar contaminación de la gasolina y la incineración de las olefinas.
4. Eliminación de la corrosión de la gasolina polímera y del gas propano producto.
5. Transformar las pérdidas en ganancias al optimizar la planta de polimerización.

## REINVINDICACIONES

Procedimiento para evitar que dos líquidos no miscibles permanezcan mezclados durante el tratamiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo al utilizar soluciones básicas o ácidas

Caracterizado según la siguiente etapa

1) Tercera etapa de refinación del petróleo:

- a) Primer paso: Lavar la carga total de gases licuados del petróleo con agua antes de entrar a la planta de polimerización.
- b) Segundo paso: Lavar la carga total de gases licuados del petróleo después de haber realizado el primer paso, con lechos de solución de Monoetanolamina (MEA) o Dietanolamina (DEA) en una concentración del 4% antes de entrar a los reactores de la planta de polimerización encargado de la transformación de los gases a gasolina.
- c) Tercer paso: Lavar la carga total de gases licuados del petróleo después de haber realizado el primer paso y segundo paso, con lechos de solución de soda caústica en una concentración del 4% antes de entrar a los reactores de la planta de polimerización encargado de la transformación de los gases a gasolina.
- d) Cuarto paso: Lavar la carga total de gases licuados del petróleo después de haber realizado el primer paso, segundo paso y tercer paso, con lechos de solución de ácido fosfórico en una concentración del 4% antes de entrar a los reactores de la planta de polimerización encargado de la transformación de los gases a gasolina.
- e) Usar las soluciones de Monoetanolamina (MEA) o Dietanolamina (DEA), soda cáustica y ácido fosfórico en concentraciones del 4% hasta el 30% de su trabajo o uso. La altura de estas soluciones en los lechos de contacto es del 50%.

Cartagena, febrero 8 -2019

Para: Yenny Marcela Campo Borda (Nuevas creaciones)

De: Pedro Joaquín Gómez Pedraza

Referencia: Respuesta a requerimiento oficio número 15483 del expediente NC20170006628 Referente a la aparente similitud en los procedimientos de las patentes D1 Y D2

Cordial saludo

En vista del pronunciamiento hecho por usted en el oficio número 15483 referente al estado de la técnica de las patentes D1 y D2 en las cuales divulgan el proceso de endulzamiento del gas natural y el diseño del proceso de endulzamiento del gas natural respectivamente se hacen las siguientes aclaraciones:

Primero: Esta inventiva se emplearía en la tercera etapa durante el tratamiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo en la planta de polimerización de la refinería de Cartagena y no directamente en los pozos de producción. El procedimiento que se utiliza en esta inventiva es para evitar los arrastres de soluciones de MEA o DEA, soda cáustica y ácido fosfórico que se emplean en el tratamiento de endulzamiento de la carga total de gases licuados del petróleo. Problema que se quiere corregir con el procedimiento de esta inventiva y optimizar la conversión de las olefinas a gasolina. Anexo1 Resumen histórico operaciones planta de polimerización conversión de olefinas a gasolina.

Segundo: En la patente D1 usted anota, que no especifican la concentración de las soluciones empleadas durante el procedimiento de endulzamiento del gas natural y por lo tanto el objetivo de esta inventiva "no es el de como modificar el procedimiento conocido en D1 para aumentar la conversión de olefinas a gasolina". El objetivo de esta inventiva es el de solucionar un problema técnico dentro de la técnica empleada por la Universal Oil Product (UOP) durante el

tratamiento de refinación de la carga total de gases licuados del petróleo. En esta inventiva, donde se utilizan soluciones de MEA, DEA, soda cáustica y ácido fosfórico como reactivos en una concentración específica del 4%, siendo fundamental este parámetro para que desaparezcan los arrastres de estos reactivos. Evitando por lo tanto que se presente una mezcla permanente de soluciones de MEA, DEA, soda caustica y ácido fosfórico con la carga total de gases licuados del petróleo, obteniendo en un 100% la conversión de olefinas a gasolina. Aplicable a todas las soluciones acidas y básicas.

Además, las soluciones de MEA o DEA, soda caustica y ácido fosfórico en concentración del 4% deben ser reemplazadas durante el procedimiento de refinación de la carga total de gases licuados cuando cumplan el 30% de su trabajo, para impedir sobresaturación de las impurezas contaminantes que se emulsifican y la altura de estas soluciones en los lechos de contacto debe ser del 50% para evitar pequeños arrastres. Parámetros que no aparecen en las patentes D1 y D2.

Tercero: Con esta inventiva no se está mejorando la extracción de impurezas en la carga total de gases licuados del petróleo en su tercera etapa de refinación, el objetivo de esta inventiva es el de controlar los inmensos arrastres de soluciones de aminas como la Monoetanolamina (MEA) o la Dietanolamina (DEA), soda caustica y ácido fosfórico en concentraciones por encima del 10% cuando se utilizan como reactivos para la extracción de las impurezas. Constituyéndose, como la causa de los arrastres de gran cantidad de reactivos ya que desaparece la ley física que establece que dos líquidos no miscibles se separan por diferencias de densidades. Problemática consignada sin encontrar la solución en el estudio presentado por el Instituto Colombiano de Petróleo "optimización del proceso de endulzamiento de la carga total de gases licuados a la planta de polimerización" (Duque y Ortiz, 2001).

Cuarto: El uso del agua es una variable que se utiliza cuando aparecen los crudos agrios cargados de azufre, que ameritan aumento en la concentración de las soluciones de MEA o DEA, soda cáustica y ácido fosfórico. Por lo tanto, en el

procedimiento de esta inventiva es necesario realizar un lavado previo con agua a la carga total de gases licuados del petróleo antes de iniciar los tratamientos con las soluciones MEA o DEA, soda cáustica y ácido fosfórico y evitar que se suban sus concentraciones del parámetro ya establecido del 4%.

Gracias por la atención prestada

Att

  
Pedro Gómez Pedraza

CC 869666 de Soledad

D. E. X 0 4 5

INSTALACIÓN DE UN SISTEMA DE LAVADO ACUOSO ANTES DE LOS  
TRATAMIENTOS DE D.E.A. Y SODA CÁUSTICA PARA EXTRAER LOS  
MERCAPTANOS  
PESO MOLECULAR Y CORROSIVO ALTAMENTE SOLUBLE EN EL AGUA QUE  
SON LAS FUENTES DE CORROSIÓN EN LA CARGA TOTAL DE GASES

PREPARADO POR:

PEDRO GÓMEZ PEDRAZA

FECHA: 30 DE AGOSTO DE 1980

15

ELIMINACION DE IMPUREZAS TALES COMO COMPUESTOS DE AZUFRE QUE PORTA LA CARGA TOTAL DE GASES QUE ENTRA A LOS REACTORES DE POLY QUE CONTIENEN CATALIZADOR A BASE DE  $P_2O_5$  PARA PRODUCIR GASOLINA POLYMERA.

(I) Actualmente se trata la carga Total de Gases con Dietanolamina-hidroxido de Sodio y por último con agua para quitarle cualquier arrastre de estos reactivos.

Aprovechar el gran alto grado de solubilidad que tienen los compuestos de azufre de origen del cracking catalítico en el agua, que este sistema de lavado sea anterior a cualquier tratamiento y de esta manera optimizar la solubilidad.

Se estan tratando hidrocarburos agrios, ricos en compuestos de azufre, situación que exigen modificaciones, ya que en los tratamientos actuales quedan intoxicados los lechos de los reactivos utilizados para quitarles las impurezas por las altas concentraciones de impurezas.

Las condiciones anotadas permiten que las especificaciones de los productos se deterioren.

(2) Adicionar a los sistemas existentes un lavado previo con agua si es posible libre de acidez antes de entrar al lavado con Dietanolamina, al solubilizar gran parte de los compuestos de azufre permite trabajar con mas eficiencia los sistemas existentes.

Es de advertir que modificaciones parecidas se han hecho por recomendación del suscrito y estan puesto en la práctica en cuanto a la eliminación de compuestos de azufres solubles en agua, donde bastó adicionar en los chorros de Naftas Pesada y Liviana de origen del cracking catalítico aumento en el lavado con agua para permitir que los números de cobre cayeran dentro de especificaciones sin necesidad de variar los tratamientos actuales.

Los beneficios que se obtienen de esta variante son indefinidos, pero el mas importante es el de poder controlar los cambios que exigirian el desconocimiento de medios precisos para controlar el exceso de compuestos de azufre que portan los nuevos crudos importados, además esta modalidad permite seguir tratando a estos derivados como si fueran derivados comunes y corrientes.



Preparado por:

  
Pedro J. Gomez Pedraza.

cc# 869.666 de Sol.

# TESTIMONIO DE FIRMA

Decreto 900 de 1970

El suscrito Notario Público, Union del Circulo de SOLEDAD,

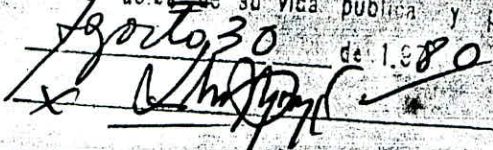
CERTIFICA:

Que en la fecha se presento (aron)

mez Pedraza Pedro Joaquin Go-  
mayor(es) en edad y de esta vecindad, con cedula(s) número(s) 869.666

expedida(s) en Soledad

y dijo(n) que: el anterior documento es cierto y verdadero y que la(s) firma(s) puesta al pie es de su puño y letra y la misma que acostumbra(n) a usar en los actos de su vida publica y privada. En constancia se firma en Soledad, a

Agosto 30 de 1980  


  
ANGEL RAFAEL GARCIA  
Notario Publico  
Union del Circulo de Soledad, Atica

RESUMEN HISTORICO OPERACIONES PLANTA DE POLIMERIZACION CONVERSION DE  
LAS OLEFINAS A GASOLINA

| FECHA                      | VOLUMEN DE<br>OLEFINAS<br>Bbls/d | CONVERSION A<br>GASOLINA<br>Bbls/d | FALTANTE DE<br>CONVERSION<br>NORMAL<br>Bbls/d | FALTANTE<br>ADICIONAL<br>Bbls/d |
|----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| 1957 - 1974                | 1.500                            | 700                                | 800                                           |                                 |
| 1974 - 1980                | 1.500                            | 700                                | 800                                           |                                 |
| 1980 - 1981                | 1.500                            | 1.500                              | -                                             |                                 |
| 1981 - feb<br>1981 - marzo | 1.500                            | 700                                | 800                                           |                                 |
| 1981 - marzo<br>1986       | 1.500                            | 1.500                              | -                                             |                                 |
| 1986 - 1989                | 3.000                            | 2.400                              | 600                                           |                                 |
| 1990                       | 3.000                            | 2.900                              |                                               | 100                             |
| 2001 - 2006                | 3.650                            | 2.687                              | 963                                           |                                 |
| 2007 - 2011                | 2.200                            | 2112                               |                                               | 88                              |
| 2011 - 2013                | 2.200                            | 1.540                              | 660                                           |                                 |