

Evaluación Técnico - Económica de Alternativas para Disminuir Niveles de Azufre en Crudo

Producido por un Campo Maduro en el Sur del País.

José Manuel Gutiérrez González

Trabajo de grado para optar el título de Magister en Ingeniería de Petróleo y Gas con énfasis en

Producción de Hidrocarburos

Director

MSc Jorge Andrés Sáchica Ávila

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería de Petróleos

Maestría en Ingeniería de Petróleos y Gas con Énfasis en Producción de Hidrocarburos

Bucaramanga

2024

Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Planteamiento del problema.....	11
1.1 Descripción de la realidad problemática.....	11
1.2 Objetivos de la investigación	14
1.2.1 Objetivo general.....	14
1.2.2 Objetivos específicos	14
1.3 Problemas de la investigación.....	15
1.3.1 Problema general	15
1.3.2 Problemas específicos	15
1.4 Justificación de la investigación	16
1.5 Alcances o delimitaciones.....	17
1.5.1 Alcance social	17
1.5.2 Alcance geográfico o espacial	17
1.5.3 Alcance temporal	17
1.6 Limitaciones de estudio	17
1.7 Viabilidad del estudio	18
2. Marco teórico	18
2.1 Antecedentes	18
2.1.1 Antecedentes internacionales.....	18
2.1.2 Antecedentes nacionales	22

2.3 Marco conceptual.....	23
2.4 Bases teóricas.....	25
2.4.1 Niveles de azufre.....	25
2.4.1.1 Características del petróleo crudo.....	25
2.4.2 Normatividad	31
2.4.2.1 Normatividad internacional.	31
2.4.2.2 Normatividad nacional.....	31
2.4.3 Evaluación técnico-económica de las alternativas para disminuir los niveles de azufre.....	32
2.4.3.1 Estudio técnico.....	32
2.4.3.2 Método de análisis y evaluación financiera.....	38
3. Hipótesis y variables	40
3.1 Hipótesis general.....	40
3.2 Hipótesis específicas.....	40
3.3 Variables de la investigación	41
3.4 Operacionalización de las variables.....	41
4. Marco metodológico	42
4.1 Tipo de investigación.....	42
4.2 Nivel de investigación.....	42
4.3 Diseño de investigación	43
4.4 Población y muestra de la investigación.....	43
4.5 Técnicas e instrumentos de recolección de datos	43
4.6 Recolección y procesamiento de datos	44
4.6.1 Protocolo de pruebas.....	45

4.6.1.1 Crudo pesado.	45
4.6.1.2 Oxidantes acuosos.....	45
4.6.1.3 Oxidantes base aceite.....	45
4.6.1.4 Catalizadores.....	45
4.6.1.5 Condiciones de reacción.	46
4.6.1.6 Cantidad de ensayos.....	46
4.6.1.7 Procedimiento aplicado.....	46
5. Análisis de resultados	47
5.1 Análisis de tablas y gráficos	48
6. Conclusiones	59
7. Recomendaciones	60
Referencias Bibliográficas	62
Apéndices.....	64

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1 Clases de petróleo crudo	26
Tabla 2. Clasificación internacional del crudo según API.....	28
Tabla 3 Estructura de los compuestos más comunes que contienen azufre.....	29
Tabla 4 Tipos comunes de compuestos de azufre en diferentes combustibles	30
Tabla 5 Tecnología de desulfuración ventajas y desventajas	37
Tabla 6 Indicadores utilizados para el análisis	39
Tabla 7 Operacionalización de variables	41
Tabla 8 Parámetros de operación.....	44
Tabla 9 Pruebas realizadas.....	45
Tabla 10. Propiedades generales del crudo pre-test.....	47
Tabla 11. Tecnología de desulfuración ventajas y desventajas	48
Tabla 12. Fase-1 desulfuración oxidativa: ensayo realizado a presión atmosférica	49
Tabla 13. Fase-2 desulfuración oxidativa: ensayo realizado a presión 100 psi.....	50
Tabla 14. Fase-2 desulfuración oxidativa: ensayo realizado a presión 200 psi.....	50
Tabla 15. Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido.....	51
Tabla 16. Compuestos azufrados del crudo	53
Tabla 17. Alternativas que puedan ser aplicables para disminuir los niveles de azufre en el Petróleo crudo	54
Tabla 18. Flujo de caja neto.....	55
Tabla 19. Propiedades generales del crudo post-test	57

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Efecto de variables sobre resultados.....	52

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Matriz de Operacionalización.....	64

Resumen

Título: Evaluación Técnico - Económica de Alternativas para Disminuir Niveles de Azufre en Crudo Producido por un Campo Maduro en el sur del País *

Autor: José Manuel Gutiérrez González**

Palabras Claves: Desulfuración, Desulfuración oxidativa, Desulfuración oxidativa soportada por ultrasonido

Descripción:

La investigación llamada Evaluación Técnico - económica de alternativas para disminuir niveles de azufre en crudo producido por un campo maduro en el sur del país tuvo como objetivo realizar una evaluación técnico-económica de alternativas para lograr que los niveles de azufre en crudo se puedan disminuir. Este estudio tuvo como diseño experimental propiamente dicho y un corte transversal. Para la recopilación de datos se utilizó la técnica experimental de mezclas para la oxidación de sulfuros del crudo mediante la medición de la concentración de azufre bajo la norma ASTM D-4294 (2021). Los resultados indican que las alternativas disponibles y aplicables para la desulfuración del petróleo crudo del campo en estudio son la desulfuración oxidativa (ODS) y la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS). De las causas que contribuyen al exceso de azufre en el petróleo crudo en estudio, se identificó que la principal causa son los compuestos azufrados de la familia del Dibenzothiophene con un 93%. Del análisis técnico-económico de las alternativas disponibles, se pudo demostrar que la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS) presentó porcentajes de remoción de azufre de hasta el 48%P/P, siendo estos los mejores resultados; para el caso de la desulfuración oxidativa presentó resultados que oscilaron entre el 5% y 9%P/P de remoción. La composición del crudo después de la aplicación de las alternativas presenta un nivel de azufre del 2,1%P/P. En conclusión, se identificó que la Desulfuración Oxidativa asistida por Ultrasonido (UODS), presentó mejores resultados en términos de remoción de compuestos azufrados con valores puntuales entre 35% y 48%, valores que permiten estar dentro de los parámetros requeridos para comercialización y transporte evitando las penalizaciones y afectaciones por compensación volumétrica. Igualmente es una tecnología flexible, de fácil movilidad e implementación.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos Maestría en Ingeniería de Petróleos y Gas con Énfasis en Producción de Hidrocarburos Director MSc Jorge Andrés Sáchica Ávila

Abstract

Title: Technical-Economic Evaluation of Alternatives to Reduce Sulfur Levels in Crude Oil Produced by a Mature Field in The South of The Country*

Author: José Manuel Gutiérrez Gonzalez**

Key Words: Desulfurization, Oxidative Desulfurization, Ultrasound-Supported Oxidative Desulfurization

Description:

The research called Technical-economic evaluation of alternatives to reduce sulfur levels in crude oil produced by a mature field in the south of the country aimed to carry out a technical-economic evaluation of alternatives to achieve a reduction in sulfur levels in crude oil. This study had an experimental design and a cross-sectional section. For data collection, the experimental mixture technique was used for the oxidation of crude oil sulfides by measuring the sulfur concentration under the ASTM D-4294 (2021) standard. The results indicate that the available and applicable alternatives for the desulfurization of crude oil from the field under study are oxidative desulfurization (ODS) and ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UODS). Of the causes that contribute to the excess sulfur in the crude oil under study, it was identified that the main cause is the sulfur compounds of Dibenzothiophene with 93% similarity. From the technical-economic analysis of the available alternatives, it was possible to demonstrate that ultrasound-assisted oxidative desulfurization (UODS) presented sulfur removal percentages of up to 48% W/W, these being the best results; in the case of oxidative desulfurization, it presented results that ranged between 5% and 9% W/W removal. The crude oil composition after applying the alternatives shows a sulfur level of 2.1% W/W. In conclusion, it was identified that Ultrasonic-assisted Oxidative Desulfurization (UODS) presented better results in terms of removal of sulfur compounds with specific values between 35% and 48%, values that allow to be within the parameters required for commercialization and transportation avoiding penalties and effects due to volumetric compensation. It is also a flexible technology, easy to move and implement.

* Work the Grade

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería de Petróleos Maestría en Ingeniería de Petróleos y Gas con Énfasis en Producción de Hidrocarburos Director MSc Jorge Andrés Sáchica Ávila

Introducción

Para las operaciones de un campo petrolero es importante mantener o incrementar la producción y optimizar los costos, labor que no es sencilla debido al sin número de variables que están presentes y afectan directamente cada una de las etapas del proceso; una de estas variables es el contenido de azufre en el petróleo crudo, el cual es un componente contaminante que afecta tanto a las operaciones involucradas como al medio ambiente, razón por la cual en los últimos años se ha incrementado a nivel mundial el interés de los gobiernos por regular de forma más estricta las emisiones de compuestos contaminantes del petróleo crudo y sus derivados. Se plantea la presente investigación que permitirá evaluar la mejor alternativa para la desulfuración del petróleo crudo producido por un campo maduro al sur del país, la estructura del presente estudio se desarrolló en cinco partes principales.

En el primer capítulo se empezó planteando la situación problemática del alto contenido de azufre en el petróleo crudo. Además, se mencionan las causas, las consecuencias y el aporte que se realizó en este estudio.

En el segundo capítulo se hizo referencia a los principales autores que han estudiado el tema de los niveles de azufre en el crudo, para saber con exactitud cuánto se sabe de cada una de las variables en estudio. Se revisó, igualmente, los estudios nacionales e internacionales.

En el tercer capítulo se presentó la forma cómo se realizó el estudio, aplicando la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido, siendo esta una tecnología de última generación donde los tiofenos, benzo y dibenzotiofenos sustituidos se oxidan en condiciones de baja

temperatura y presión, igualmente se relacionaron las personas que formaron parte de este estudio, los pasos y las herramientas que se utilizaron para recopilar la información requerida de la muestra.

En el cuarto capítulo se presentó y se describieron los resultados en respuesta a cada uno de los objetivos que se plantearon en un inicio, mediante cuadros, tablas y gráficos.

Finalmente, en el quinto capítulo se analizaron y se comentaron los hallazgos encontrados y se dan algunos aportes y conclusiones más recomendaciones para futuras investigaciones y para las personas involucradas en este tema.

1. Planteamiento del problema

1.1 Descripción de la realidad problemática

En el mundo el problema del contenido de azufre es una especificación crítica para el petróleo crudo, ya que influye negativa y directamente incrementando los costos de los procesos de operación, mantenimiento, transporte, comercialización, refinación y cumplimiento ambiental; también tiene efectos negativos en la calidad y valor comercial del crudo. Los altos niveles de azufre afectan directamente los equipos y tuberías debido a la generación de corrosión y taponamiento, impactando su eficiencia e incrementando su consumo energético (FasterCapital, 2024).

Las emisiones de azufre resultantes de la combustión del petróleo crudo tienen impactos ambientales adversos. Las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) contribuyen a la contaminación

del aire, lo que lleva a problemas respiratorios y la formación de lluvia ácida. En consecuencia, los gobiernos de todo el mundo han implementado regulaciones estrictas para limitar el contenido de azufre en los combustibles. Por ejemplo, la Organización Marítima Internacional (IMO) ha ordenado un límite global sobre el contenido de azufre en los combustibles marinos al 0.5%, lo que impulsa la demanda de alternativas bajas en el flujo. Evaluar la calidad de petróleo crudo agrio ayuda a identificar materias primas adecuadas que cumplan con las regulaciones ambientales y apoyan las prácticas sostenibles (FasterCapital, 2024).

En América Latina igualmente se cuenta con crudos de alto contenido de contaminantes entre estos el azufre, lo que ha determinado la necesidad de estudiar el impacto que ejerce en los procesos y medioambiente los productos derivados del petróleo, particularmente de las fracciones residuales de crudos pesados y extrapesados, como lo citan los autores (Leon & Ortega, 2013), quienes, en su estudio realizado en Venezuela, mencionan que entre las principales características de los yacimientos de crudo pesado y extrapesado se encuentran una gravedad API entre 8 y 18° API y un contenido de azufre entre 2 y 5% en peso.

En Colombia la problemática es similar en razón a que se cuenta con crudos pesados y extrapesados con las mismas características y con alto contenido de contaminantes, entre estos el azufre. Colombia se encuentra en un momento de auge en la producción de este tipo de hidrocarburos no convencionales que representan aproximadamente el 45% de la producción de crudo en el país. Sin embargo, su producción, transporte y refinamiento son procesos de alta complejidad debido a su alto contenido de componentes pesados que incrementan drásticamente la viscosidad del crudo y reducen el porcentaje de productos destilables que pueden ser obtenidos (Cortés, 2024). En este sentido, en la actualidad el país no cuenta con la infraestructura necesaria para el transporte y procesamiento de crudos pesados y extrapesados, por lo que se ha planteado

la modernización de las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena de modo que se incremente la capacidad de cada una para el proceso de este tipo de hidrocarburos. Otra opción, es la instalación de mejoradores en campo (on - site) que permitan un mejoramiento parcial de los crudos pesados y extrapesados con el fin de cumplir especificaciones para su transporte hasta las instalaciones de refinería. Adicionalmente, este tipo de mejoradores on - site debe ejercer un control efectivo de sólidos y del agua, además de reducir la cantidad de azufre en el crudo y maximizar el porcentaje de productos destilables (Cortes, 2024).

La situación problemática que en esta investigación se analizó es que según la norma ASTM 4294 (2021) actualmente los campos maduros producen petróleo crudo con contenido de azufre superiores a los límites permitidos, según acuerdos de comercialización y transporte entre las partes de hidrocarburos en Colombia.

Esta situación problemática se debe principalmente al petróleo crudo que contiene una alta concentración de compuestos de azufre.

FosterCapital (2023) opina:

El alto contenido de azufre en el petróleo crudo tiene efectos medioambientales adversos como la formación de lluvia ácida, la cual puede afectar los ecosistemas terrestres y acuáticos, además, el SO₂ y otros compuestos de azufre contribuyen a la contaminación del aire lo que puede ser perjudicial para la salud humana. Por otro lado, los compuestos de azufre y la presencia de impurezas causan problemas de corrosión y ensuciamiento de equipos y tuberías, lo que reduce la eficiencia e incrementa los costos de mantenimiento.

Si esta situación problemática continúa presentándose, se tendrá implicaciones significativas en toda la cadena de valor, desde la extracción hasta el producto final, con afectación e impacto negativo en los procesos de operación, mantenimiento, ambiental, comercialización y

transporte. Igualmente, tendrá un impacto económico negativo por penalizaciones y/o descuentos en el valor de venta del petróleo crudo, afectando el costo unitario de levantamiento, su límite económico y continuidad operacional.

El aporte que se dará en este estudio será definir y analizar la mejor alternativa desde el punto de vista técnico - económico para mitigar los efectos adversos del alto contenido de azufre en el petróleo crudo producido por el campo petrolero maduro objeto del presente estudio.

1.2 Objetivos de la investigación

1.2.1 Objetivo general

Realizar una evaluación técnico - económica de alternativas para disminuir niveles de azufre en crudo producido por un campo maduro en el sur del país.

1.2.2 Objetivos específicos

Describir las principales causas que contribuyen al exceso de los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país, considerando factores operativos, de procesamiento o de suministro.

Proponer alternativas que puedan ser aplicables para disminuir los niveles de azufre en el Petróleo crudo producido a un límite permisible para transporte y comercialización.

Analizar alternativas disponibles para cumplir con los límites de azufre permitidos para transporte y comercialización del petróleo crudo producido por un campo maduro ubicado el sur del país.

1.3 Problemas de la investigación

Las consideraciones expuestas nos llevan a plantear las siguientes interrogantes:

1.3.1 Problema general

¿La evaluación técnico-económica de alternativas disminuirá los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país?

1.3.2 Problemas específicos

¿Cuáles son las principales causas que contribuyen al exceso de los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país, considerando factores operativos, de procesamiento o de suministro?

¿La propuesta de alternativas podrán ser aplicables para disminuir los niveles de azufre en el petróleo crudo producido a un límite permisible para transporte y comercialización?

¿El análisis de las alternativas disponibles cumplirá con los límites de azufre permitidos para transporte y comercialización del petróleo crudo producido por un campo maduro ubicado el sur del país?

1.4 Justificación de la investigación

Este estudio cuenta con una justificación teórica porque resume el aporte teórico de los autores más importantes que hacen referencia a las variables en estudio.

Así mismo, tiene una justificación práctica en la medida que ayuda a prevenir el problema identificado.

De igual manera, presenta una justificación económica puesto que impacta en la optimización de costos y mejora el flujo de caja lo que permite mantener un desarrollo sostenible y amigable con el medio ambiente, evitando sobre costos que pueden afectar el desarrollo normal y limite económico del campo maduro objeto del estudio.

Igualmente, presenta una justificación social en razón que, al mejorar el flujo económico, permite mantener la inversión social lo que impacta en desarrollo sostenible de las comunidades del área de influencia del campo maduro objeto de estudio.

También con una justificación legal, en cuanto que tiene impacto directo en el cumplimiento de normas, regulaciones y acuerdos establecidos entre las partes en el marco de la cadena de valor específicamente en comercialización y transporte del petróleo crudo producido por el campo maduro objeto de estudio.

Además de una justificación investigativa pues los resultados darán pie a que se continúen los estudios en este campo.

1.5 Alcances o delimitaciones

1.5.1 Alcance social

Esta investigación tiene un alcance social ya que para responder los objetivos se recopilará información con el apoyo de las personas responsables de la operación del campo maduro objeto del estudio. Además, esta investigación ayudará permitiendo mantener la inversión social lo que impacta en desarrollo sostenible de las comunidades del área de influencia.

1.5.2 Alcance geográfico o espacial

Así mismo cuenta con un alcance geográfico o espacial ya que considera un campo ubicado en Colombia al suroccidente del departamento del Tolima.

1.5.3 Alcance temporal

El estudio se realizará entre los meses de enero a junio del año 2024.

1.6 Limitaciones de estudio

Este estudio tiene limitaciones ya que se ha circunscrito a un campo maduro en producción de petróleo con alto contenido de azufre y no puede generalizarse a otros ámbitos ni a otros campos petroleros.

Así mismo, hay limitaciones en lo referente a las variables, puesto que existen muchas variables interesantes que se pueden investigar.

Por otro lado, es necesario mencionar el escaso desarrollo e implementación de alternativas en campo (on - site) que permitan un mejoramiento de los crudos pesados y extrapesados con alto contenido de azufre, con el fin de cumplir especificaciones para su operación, comercialización y transporte hasta las instalaciones de refinería.

1.7 Viabilidad del estudio

Este es un estudio viable en la medida que se pudo lograr las autorizaciones respectivas para ingresar a las instalaciones del campo petrolero objetó de estudio, recopilar, analizar y procesar la información necesaria para el desarrollo de la actividad.

2. Marco teórico

2.1 Antecedentes

2.1.1 Antecedentes internacionales

A continuación, se describen algunos de los aportes revisados en la literatura, relacionados con alternativas para remoción de azufre en crudo.

1) **Hadi, Abdulkhabeer, & Turk (2023)**. Desulfurization of Crude Oil by Laboratory Developed Multipumping Flow Injection Analysis System with Optimization by Response Surface Methodology, en su resumen se pudo evidenciar lo siguiente:

Objetivo general. Construir un sistema de análisis de flujo multibombeo semiautomático, compuesto por varias piezas disponibles en los mercados locales y de bajo costo económico, para disminuir el contenido de azufre de las muestras de crudo recolectadas.

Diseño. Experimental.

Instrumentos. Se utilizaron técnicas de modelado y optimización para el diseño compuesto central (CCD) y la metodología de superficie de respuesta (RSM). Se realizaron aplicaciones experimentales y teóricas para determinar el contenido óptimo de azufre, que resultó ser 1,438 y 1,395% en peso, respectivamente.

Resultados. Este sistema evaluó experimental y teóricamente la efectividad del contenido de eliminación de azufre para el petróleo crudo pesado real en 65,73 y 66,75% respectivamente.

2) **Al-Bidry & Azeez (2020)**. Removal sulfur components from heavy crude oil by natural clay, en su resumen se pudo evidenciar lo siguiente:

Objetivo general. En este trabajo, se aplicó la técnica de desulfuración por adsorción para petróleo crudo pesado en un campo ubicado al este de Bagdad con un contenido de azufre del 4,31% y se trató con bentonita modificada (bentonita Fe y H) para aumentar la eficacia de las superficies absorbentes.

Diseño. Experimental.

Instrumentos. Se utilizaron técnicas de espectroscopia de dispersión de energía, caracterización de superficies, difracción de rayos X, espectrómetro de fluorescencia de rayos X y

análisis con microscopio electrónico de barrido de materias primas y se realizaron bentonitas modificadas.

Resultados. La modificación de la bentonita con Fe mejora la superficie del área, los poros y disminuye el tamaño de las partículas respecto al tratamiento ácido, lo que explica la alta eficiencia de desulfuración de la bentonita modificada, la cual absorbió aproximadamente el 81,4385% del azufre del petróleo crudo, mientras que la bentonita H absorbió el 37,28% en las mismas condiciones.

3) **Gieleciak (2020).** Analysis of Hydrocarbon Compositional Changes during Oxidative Desulfurization of Bitumen-Derived Gas Oil, en su resumen evidenciamos lo siguiente:

Objetivo general. Identificar la amplia gama de especies como sulfona y sulfóxidos que aparecen durante el proceso de desulfuración oxidativa (ODS) de la corriente de gas y petróleo derivado de bitumen con el uso de técnicas GC × GC-TOFMS/SCD/FID.

Diseño. Experimental.

Instrumentos. Se utilizaron técnicas de análisis elemental, separación de saturado-aromático-resina-asfalteno (SARA) y análisis bidimensional completo, cromatografía de gases (GC × GC) con detectores de ionización de llama/quimioluminiscencia de azufre (FID/SCD) y detector de espectrometría de masas (TOFMS), para rastrear la composición elemental, la especiación de azufre que contiene los hidrocarburos y sus respectivas contrapartes oxidadas y desulfuradas en tres muestras.

Resultados. Según los datos de composición presentados en este estudio, el 87,5% de los compuestos de azufre se convirtieron en sulfona/sulfóxidos en comparación con la alimentación de gasóleo original, seguida por un 72,5% de la conversión de sulfona/sulfóxido a hidrocarburos

libres de azufre, lo que da como resultado un 63% de reducción del azufre originalmente presente en la muestra.

En este estudio se consideraron las dos investigaciones siguientes, a pesar, que se encuentran fuera de los años que se utilizan como margen para los antecedentes, debido a la importancia de ambos estudios.

4) **Javadli & Klerk (2012)**. Desulfurization of heavy oil, en su resumen podemos evidenciar lo siguiente:

Objetivo general. En este trabajo, el objetivo fue evaluar estrategias de desulfuración de petróleo pesado y la evaluación crítica de la viabilidad de los diversos métodos.

Diseño. Experimental.

Instrumentos. Se utilizaron técnicas de revisión de la literatura sobre desulfuración y la aplicabilidad de diferentes estrategias de desulfuración para el petróleo pesado.

Resultados. Según el estudio realizado, pocos de los métodos son viables y/o eficientes para la desulfuración de petróleo pesado. Esto se debe principalmente a las propiedades del petróleo como el alto contenido de azufre, la alta viscosidad, el alto punto de ebullición y la naturaleza refractaria de los compuestos de azufre. El enfoque con mayores posibilidades de lograr un gran avance en la desulfuración del petróleo pesado es la autooxidación seguida de la descomposición térmica del petróleo pesado oxidado. También existe la posibilidad de emplear sinérgicamente la autooxidación en combinación con la bio desulfuración y la hidro desulfuración.

2.1.2 Antecedentes nacionales

1) **Picón, Quiroga, & Caballero (2010)**. Effect of Liquid-Liquid Extraction Process by Using a Paraffinic Solvent in the Removal of Acidity in Colombian Heavy Crude Oil.

Objetivo general. La metodología planteada en este estudio para el tratamiento de crudos ácidos colombianos está orientada en eliminar los compuestos ácidos presentes en las fracciones pesadas, específicamente ácidos de alto peso molecular, mediante el uso de un solvente de tipo parafínico. El procedimiento consiste en el contacto líquido del crudo a tratar con el solvente, el cual es afín a los agregados asfaltenicos que, al ser removidos por posterior decantación y separación, eliminan una cantidad considerable de compuestos ácidos de alto peso molecular y compuestos azufrado.

Diseño. Experimental.

Instrumentos. Se utilizaron técnicas de pruebas a nivel de laboratorio, mediante un procedimiento de filtración al vacío por precipitación y mezclado, empleando un solvente parafínico.

Resultados. Según el estudio realizado, los resultados en la muestra de crudo tratado presentaron una reducción promedio de 11% en el número de ácido y aumento en la gravedad API de 7°. Adicionalmente se observó una disminución en el contenido de asfaltenos en los crudos evaluados con una eficiencia de remoción de azufre del 7,9%.

2.3 Marco conceptual

A continuación, se describen algunos conceptos revisados en la literatura, relacionados con azufre en crudo.

Azufre. Luna M (2022). El azufre se encuentra naturalmente en los hidrocarburos, que al someterse a un proceso de combustión se emiten a la atmósfera como dióxido de azufre (SO₂) o partículas (sulfatos), contaminantes para el medio ambiente. Cualquier reducción en el contenido de azufre de los hidrocarburos disminuye inmediatamente estos compuestos que conlleva a una importante reducción de contaminantes atmosféricos.

Alquilación de Compuesto Orgánico de azufre (COA). Álvarez-Amparán & Cedeño-Caero (2021). La alquilación es una tecnología que se enfoca en la remoción de Compuesto Orgánico de Azufrado de destilados ligeros (gasolinas) incorporando grupos funcionales de Compuesto Órgano Azufrado recalcitrantes. La alquilación de Compuesto Órgano Azufrado aumenta el punto de ebullición de estos. Los compuestos alquilados pueden ser separados de la fracción tratada por medio de destilación.

Biodesulfuración. Álvarez-Amparán & Cedeño-Caero (2021). La biodesulfuración (BDS) es una tecnología en la cual el S es removido de las fracciones de petróleo por medio de bacterias que metabolizan el S, el cual es necesario para mantener la estructura de algunas coenzimas, aminoácidos y proteínas. Las bacterias son capaces de satisfacer su requerimiento de S de diferentes fuentes, como compuestos del tipo DBT y sus alquilderivados (DBTs), reduciendo el contenido de S de la fracción tratada. El azufre es removido por medio de la ruptura de los enlaces C-C (degradación destructiva) o por medio de la ruptura de los enlaces C-S (desulfuración directa). Los COA pueden ser removidos selectivamente por distintas cepas de microorganismos.

Campo maduro. Paredes (2018). Un campo pasa a la categoría maduro cuando comienza a declinar el máximo de producción que ha alcanzado y para mantener sus niveles, se requiere aplicar métodos como la inyección de agua que mantenga la presión desplazando los hidrocarburos hacia los pozos, minimizando su declinación.

Compuestos orgánicos de azufre (COA). Álvarez-Amparán & Cedeño-Caero (2021). Desde el punto de vista geoquímico, los crudos de petróleo son caracterizados como crudos con bajo o alto contenido de S (menor o mayor a 1%, respectivamente). La mayoría del S presente en los crudos de petróleo se encuentra enlazado al átomo de carbono, siendo los compuestos orgánicos de S (COA) de alto peso molecular, los que representan la mayor cantidad del S total. El azufre elemental y H₂S representan una menor parte del S total. Se ha determinado que existen cinco tipos principales de COA en los crudos: no tiofénico, tiofénico, benzotiofénico, dibenzotiofénico y S elemental.

Desulfuración. Según Saleh (2020) “la desulfuración es un proceso químico para la eliminación del azufre del petróleo. Implica la eliminación de azufre de una molécula y/o la eliminación de compuestos de azufre de las corrientes de petróleo y/o gas”.

Desulfuración oxidativa (ODS). Álvarez-Amparán & Cedeño-Caero (2021). La desulfuración oxidativa permite la remoción de los COA, principalmente en destilados intermedios, oxidando a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas, usando un catalizador y un oxidante (peróxidos orgánicos o H₂O₂). El proceso ODS posee un mecanismo de reacción que mejora la polaridad de los compuestos de azufre y permite una separación más fácil del combustible.

Evaluación Técnico-económica. La evaluación tecno-económica, también conocida como análisis técnico-económico (TEA), es un marco metodológico para analizar el desempeño

técnico y económico de un proceso, proyecto o alternativa. Esta evaluación implica analizar y comparar diferentes alternativas técnicas y económicas para tomar decisiones informadas sobre su viabilidad. Se utiliza en diversos campos, incluyendo la gestión de proyectos, la toma de decisiones empresariales y la evaluación de políticas públicas. La evaluación tecno-económica considera aspectos como la rentabilidad, la eficiencia y la viabilidad de las alternativas analizadas, permitiendo la toma de decisiones fundamentadas en datos técnicos y económicos.

Petróleo Crudo. Barbisan (2021). El petróleo es un hidrocarburo, y como tal, es un compuesto orgánico cuyas cadenas principales en su estructura están formadas por enlaces C-C y C-H, principalmente por CH₄ (metano), hasta llegar a cadenas de 30 átomos de carbono o más.

2.4 Bases teóricas

2.4.1 Niveles de azufre

2.4.1.1 Características del petróleo crudo. Existen dos propiedades que son especialmente útiles para clasificar y comparar rápidamente los petróleos crudos: la gravedad API (medida de densidad) y el contenido de azufre; estas características condicionan la calidad y valor del petróleo crudo y son determinantes en los procesos necesarios para la obtención de combustibles de calidad (ICCT, 2010).

2.4.1.1.1 Gravedad API (densidad). Según el Instituto Americano del Petróleo la Unidad de medida de densidad, conocida internacionalmente como una de las propiedades de venta de Crudo se define como:

$$API = 141.5/GE-131.5$$

Donde GE se define como gravedad específica, conocida internacionalmente como una de las propiedades de calidad del crudo, según el contexto en el que se emplee.

Los crudos colombianos se encuentran entre los más pesados a nivel mundial, lo cual hace más difícil y conlleva mayores costos en los procesos involucrados en la cadena de valor: recolección, tratamiento, comercialización, transporte y refinación.

La densidad de un crudo indica qué tan liviano o pesado es en su totalidad. Los crudos más livianos tienen una mayor proporción de pequeñas moléculas, que las refinerías pueden convertir en gasolina, combustible pesado y diésel (cuya demanda está en aumento). Los crudos más pesados tienen proporciones más altas de moléculas grandes, que las refinerías pueden (1) utilizar en combustibles industriales pesados, asfalto y otros productos pesados (cuyos mercados son menos dinámicos y, en algunos casos, se están reduciendo), o (2) procesarlas en moléculas más pequeñas que se pueden utilizar en combustibles para transporte. En la industria de refinación, la densidad de un crudo se expresa generalmente en términos de gravedad API, un parámetro de medición de unidades en grados (o API), por ejemplo, 35° API. La gravedad API varía en forma inversa a la densidad (es decir, cuánto más liviano es el material, más alta es la gravedad API (ICCT, 2010).

Tabla 1

Clases de petróleo crudo

Clase de petróleo crudo	Propiedades	
	Gravedad API	Azufre (Wt %)
Liviano Dulce	35-36	0-0.5
Liviano Agrio	35-36	>0.5
Medio Medio Agrio	26-35	0-1.1
Medio Agrio	26-35	>1.1

Clase de petróleo crudo	Propiedades	
	Gravedad API	Azufre (Wt %)
Pesado Dulce	10.-26	0-1.1
Pesado Agrio	10.-26	>1.1

Nota. Tomado de: (ICCT, 2010).

2.4.1.1.2 Contenido de azufre en petróleo crudo. El contenido de azufre es una especificación crítica para el petróleo crudo, ya que afecta negativamente en los procesos de la cadena de valor como recolección, tratamiento, transporte, comercialización y refinación, adicionalmente, tiene un impacto negativo considerable en el componente ambiental, ya que los altos niveles de azufre contribuyen al aumento de la contaminación del aire y la formación de lluvia ácida.

El contenido de azufre del crudo y los flujos de refinación se mide generalmente en tanto por ciento (%) en peso o en partes por millón por peso (ppmw). En la industria de la refinación, el petróleo crudo se denomina con poco azufre (bajo nivel de azufre), si su nivel de azufre es inferior al valor umbral (por ejemplo, 0,5 % (5.000 ppmw)) y sulfuroso (alto nivel de azufre), si el nivel de azufre supera el umbral más alto. La mayoría de los crudos sulfurosos registran niveles de azufre de entre 1,0 y 2,0 %, pero en algunos casos se registran niveles de azufre de > 4 %. (ICCT, 2010). La tabla 3 nos muestra la clasificación internacional del crudo según API.

Tabla 2.*Clasificación internacional del crudo según API*

Crude Oil	Country of Origin	Crude Oil Class	Properties	
			Gravity (OAPI)	Sulfur (VR%)
Brent	U.K	Liviano Dulce	400	0.5
Intermedio del Oeste de Texas	USA.		39.8	0.3
Exportación de Arabia extra liviano	Saudi Arabia	Liviano Agrio	38.1	1.1
Daqing	China	Medio Medio	330	0.1
Exportación de Forcados Liviano de exportación de Arabia	Nigeria	Agrio	29.5	0.2
Mezcla de exportación de Kuwait	Saudi Arabia	Medio Agrio	34.0	1.9
Exportación de Marlim	Kuwait		30.9	2.5
Caño Limón	Brasil	Pesado Dulce	20.1	0.7
Exportación de Oriente	Colombia		25.2	0.9
Exportación pesada maya	Ecuador	Pesado Agrio	250	1.4
	México		21.3	3.4

Nota. Tomado de: (ICCT, 2010).

2.4.1.1.3 Componentes azufrados del petróleo crudo. Han et al. (2018) citan a Dehgan y Ania (2017) quienes definen lo siguiente: El petróleo es una mezcla compleja compuesta de hidrocarburos con diversos pesos moleculares y compuestos que contienen heteroátomos no hidrocarbonados y metales como el níquel y el vanadio.

Haghighi & Gooneh (2020) citan a Clemons (2009) quienes definen lo siguiente: El azufre es el heteroátomo más abundante y los compuestos orgánicos de azufre forman una parte significativa del contenido de azufre del petróleo crudo. Todas las fuentes de petróleo conocidas incluyen cantidades significativas de azufre, y el azufre disponible en el petróleo crudo se ve

afectado por la materia orgánica en su fuente. Los problemas más críticos que han surgido en el uso de compuestos de petróleo incluyen los siguientes:

- Los combustibles que contienen azufre producen emisiones de dióxido de azufre a través del proceso de combustión. Al aumentar la concentración de dióxido de azufre, aumenta la probabilidad de formación de sulfato en aerosol, que puede penetrar en los pulmones y causar múltiples problemas respiratorios.
- El dióxido de azufre en el aire reacciona con la humedad del aire y resulta en lluvia ácida o niebla con pH bajo.
- Los compuestos de azufre pueden envenenar y desactivar el catalizador utilizado en las refinerías de petróleo, así como un convertidor catalítico para el control de los escapes de los automóviles. Los compuestos de azufre se convierten en dióxido de azufre y sulfuro de hidrógeno, que son compuestos corrosivos.
- Diferentes impurezas de azufre en el petróleo crudo reducen su precio significativamente.
- La gasolina, el diésel y los combustibles para aviones se producen a partir de destilados de petróleo que contienen diversas cantidades de azufre

Tabla 3

Estructura de los compuestos más comunes que contienen azufre

Sulfur compounds	Molecular Formula	Boiling point (°C)	Electron density	K(L/mol/min)
Thiophene	C ₄ H ₄ S	84	5.696	
2-Methylthiophene	C ₅ H ₆ S	113	5.706	
2,5-Dimethylthiophene	C ₆ H ₈ S	135	5.716	
Thiophenol	C ₆ H ₆ S	169	5.902	2.70x10 ⁻¹
1-Benzothiophene	C ₈ H ₆ S	221	5.739	5.74x10 ⁻³

Sulfur compounds	Molecular Formula	Boiling point (°C)	Electron density	K(L/mol/min)
Methyl phenyl sulfide	C ₇ H ₈ S	264	5.915	2.95x10 ⁻¹
Diphenyl sulfide	C ₁₂ H ₁₀ S	296	5.860	1.56x10 ⁻¹
4-Methylthiophene	C ₁₃ H ₁₀ S	298	5.759	6.27x10 ⁻²
Dibenzothiophene	C ₁₂ H ₈ S	333	5.758	4.60x10 ⁻²
4,6-dimethyldibenzothiophene	C ₁₄ H ₁₂ S	365	5.760	7.67x10 ⁻²

Nota. Tomado de: (Haghighi & Gooneh, 2020).

Tabla 4

Tipos comunes de compuestos de azufre en diferentes combustibles

Fuel type	Sulfur compounds	Boiling point (°C)	Application
Gasoline	Thiols, sulfides, disulfides, thiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene, 2,4-dimethylthiophene, benzothiophene, 2-methylbenzothiophene, 3-methylbenzothiophene	25—225	Conventional fuel for cars
Jet	Thiols, benzothiophene, dibenzothiophene, 2,3-dimethylbenzothiophene, 2,3,7-trimethylbenzothiophene, 2,3,4,7-tetramethylbenzothiophene	130-300	Plane fuel
Diesel	2,3,7-trimethylbenzothiophene, dibenzothiophene, 2,3,4,7-tetramethylbenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, 2,4,6-trimethyldibenzothiophene	130-380	Conventional fuel in

Nota. Tomado de: (Haghighi & Gooneh, 2020).

2.4.2 Normatividad

2.4.2.1 Normatividad internacional. El Ministerio de Minas de Colombia afirma que, a nivel internacional, se ha definido como estándar la normativa de protección medioambiental EURO 6, la cual entró en vigor en septiembre de 2015. Su propósito es limitar las emisiones de ciertos gases contaminantes que emiten los vehículos a máximo de 10 ppm.

Igualmente, la Organización Marítima Internacional (OMI), a través del Anexo VI del Convenio MARPOL, a partir del 1 de enero de 2020, impuso la prohibición de consumir combustibles con contenido de azufre superior al 0,5% en masa, prohibición que aplica a todos los buques que operan en el medio marino.

2.4.2.2 Normatividad nacional. En Colombia, la Resolución 40103 de 2021 emitida por el Ministerio de Minas y energía, establece un contenido de azufre de 50 ppm para gasolinas y 15 ppm para Diesel; dentro de las metas establecidas se encuentra alcanzar un contenido de azufre de máximo 10 ppm para el combustible diésel a partir del 1 de diciembre de 2025 y para la gasolina a partir del 31 de diciembre de 2030.

En referencia al transporte y comercialización del petróleo crudo por oleoductos hasta refinería, el parámetro de azufre se establece según manual del transportador en rangos menores o iguales a 1% en peso para crudos medianos y 2% en peso para crudos pesados. La resolución 72145 del 7 de mayo de 2014, emitida por el Ministerio de Minas y energía, en su capítulo VI, artículo 18, establece las condiciones para la aceptación del crudo para transporte:

Aceptación de crudo para el transporte. El transportador publicará en el BTO las condiciones de calidad de crudo que considera aceptables. No obstante, las partes podrán acordar

las circunstancias en las cuales se transporte crudo fuera de especificaciones, incluyendo las condiciones monetarias en el evento en que apliquen y/o, las penalizaciones y compensaciones a que hubiere lugar.

Se entiende que el hidrocarburo que se transporta debe ser crudo fiscalizado en especificaciones adecuadas para refinación y libre de contaminantes externos o aditivos químicos. Sin embargo, el transportador podrá aceptar la presencia de estos últimos o de diluyentes de acuerdo con las características de la mezcla que se transporte.

El transportador no estará obligado a prestar el servicio de transporte cuando el crudo presente características que, en condiciones normales de operación, puedan afectar significativamente los equipos de transporte o la eficiencia de la operación, inducir condiciones inseguras o disminuir la calidad de otros crudos que se transporten por el oleoducto.

Por otro lado, la Resolución 40236 de 2022, emitida por el Ministerio de Minas y Energía, por la cual se reglamenta la medición del volumen y la determinación de la calidad de los hidrocarburos producidos en el territorio nacional, en el título 2, artículo 6, parágrafo 20, establece que el ensayo de contenido de azufre deberá realizarse con frecuencia semestral, igualmente en el artículo 8 determina: “Para establecer la calidad de los hidrocarburos líquidos se deberá determinar como mínimo la gravedad API, el contenido de agua y sedimentos, el contenido de sal y el contenido de azufre”. (MME, 2022).

2.4.3 Evaluación técnico-económica de las alternativas para disminuir los niveles de azufre

2.4.3.1 Estudio técnico. El estudio técnico consiste en determinar la mejor tecnología aplicable al desarrollo del proyecto, ajustado a normas técnicas establecidas con anterioridad,

sabiendo de antemano si es conveniente aplicar cierta tecnología o herramienta para mejorar la producción de hidrocarburos si es el caso o en la mayoría de los proyectos; para saber de una forma más certera la rentabilidad que se va a obtener al final, si se hacen adecuaciones técnicas o mejoramiento de ellas. Se debe tener en cuenta que las tecnologías aplicadas buscan finalmente resolver el problema conforme al presupuesto establecido para ese cambio si se debe hacer sujeto a normas técnicas; contando a su vez con la detección de posibles problemas. El estudio técnico además se encamina a la definición de una función adecuada de producción que garantice la utilización óptima de los recursos disponibles, identificando los procesos y equipos, los insumos y materiales, y la mano de obra requerida durante la vida útil del proyecto. (Vanegas 2020).

Para el caso, las tecnologías y métodos de desulfuración disponibles incluyen la hidrodesulfuración, la desulfuración extractiva, la desulfuración oxidativa, la biodesulfuración y la desulfuración mediante alquilación.

Hidro Desulfurización (HDS). Saleh (2020) cita a Javadli y Klerk (2012) quienes mencionan que *la* Hidro Desulfuración (HDS) se utiliza como un proceso industrial para la desulfuración del petróleo. El proceso de HDS se trata con gas hidrógeno en un reactor especialmente diseñado bajo alta presión parcial y temperatura elevada en presencia de un catalizador. El azufre unido orgánicamente se convierte en H_2S durante la reacción, que se separa de la alimentación en la corriente de gases de combustión. El proceso HDS convencional opera comúnmente a una temperatura que varía de 300 a 450 °C y una presión de 30 a 300 psi, sin embargo, las condiciones del proceso pueden variar dependiendo de la naturaleza de los fluidos y su contenido de azufre, así como del grado de desulfurización requerido.

Saleh (2020) cita a Furimsky (1996) y a Shafi et al., (2000) quienes mencionan que en el HDS convencional, los catalizadores más utilizados son de tipo CoMo sulfurado o NiMo y CoMo soportados en Al_2O_3 .

Desulfuración Extractiva. Según Rashad, Javadli y Klerk (2012) quienes citan a Babich y Moulijn (2003) quienes afirman que la desulfurización por extracción depende de la solubilidad de los compuestos orgánicos de azufre en ciertos solventes. Es un proceso de extracción líquido-líquido y las dos fases líquidas deben ser inmiscibles. Los elementos de la desulfurización extractiva en el tanque de mezcla, la materia prima se mezcla con el solvente y los compuestos orgánicos de azufre, se extraen en el solvente debido a su mayor solubilidad en el mismo. Luego, en la sección de separación, el hidrocarburo se separa del solvente. Después de la separación, el hidrocarburo tratado con menor contenido de azufre se puede procesar más. Durante la destilación, los compuestos orgánicos de azufre se separan del solvente y el solvente recuperado se recicla al tanque de mezcla. La desulfurización extractiva es un método atractivo debido a su sencilla aplicación industrial, no requiere H_2 y condiciones de proceso moderadas; el tanque de mezcla puede operar en condiciones cercanas a las ambientales. Como resultado, la materia prima no se convierte químicamente y el proceso es una extracción puramente física. Sin embargo, existen algunos inconvenientes **como la limitación** por la solubilidad de los compuestos órgano sulfurados en el disolvente. Por lo tanto, la selección adecuada del disolvente es muy importante para una desulfuración eficiente. Se han probado diferentes tipos de disolventes, como acetona, etanol y polietilenglicoles, que dieron como resultado una desulfuración del 50 al 90 % según el número de ciclos de extracción del proceso.

Desulfuración Oxidativa (ODS). Álvarez & Cedeño (2021) afirman que la desulfuración oxidativa permite la remoción de los compuestos órgano azufrados (COA), principalmente en

destilados intermedios, oxidando a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas, usando un catalizador y un oxidante (peróxidos orgánicos o H₂O₂). El proceso ODS posee un mecanismo de reacción que mejora la polaridad de los compuestos de azufre y permite una separación más fácil del combustible.

Biodesulfuración (BDS). La biodesulfuración se lleva a cabo a bajas temperaturas y presión en presencia de microorganismos capaces de metabolizar compuestos de azufre. Es posible desulfurizar el petróleo crudo directamente seleccionando especies microbianas adecuadas (Mehran et al. 2007). La BDS tiene beneficios potenciales, como menores costos de capital y de operación. Se ha informado que la BDS requiere aproximadamente dos veces menos capital y un 15% menos de costos de operación en comparación con la HDS tradicional (Linguist y Pacheco (1999) citan a Kaufman et al. 1998).

La longevidad de los microorganismos en los procesos de BDS solía ser corta, alrededor de 1-2 días, pero esto se ha extendido a 8-16 días (200-400 h) (Pacheco et al. 1999). También hubo avances en el diseño de reactores. Las limitaciones de transporte de masa reducidas permitieron mayores caudales volumétricos y condujeron a una mejora en la eficiencia del BDS. El uso de etapas y de burbujeo de aire (en el caso de la conversión aeróbica) con una relación agua-petróleo más baja permitió la conversión en reactores más pequeños. Desafortunadamente, estos avances también vinieron con una desventaja. A medida que aumenta la concentración de microorganismos, la separación se vuelve más difícil y se requiere equipo adicional para romper la emulsión de petróleo-agua. Actualmente, el BDS no se emplea comercialmente para la desulfuración de petróleo crudo por varias razones, pero principalmente por la logística de manipulación sanitaria, envío, almacenamiento y uso de microorganismos dentro del campo de producción o el entorno de la refinería. (Pacheco et al. 1999).

Desulfuración Basada en Alquilación. La desulfuración basada en alquilación se ha probado con compuestos de azufre tiofénicos a pequeña escala y se aplica comercialmente para petróleo liviano a gran escala como el proceso de alquilación olefínica de azufre tiofénico (OATS) desarrollado por British Petroleum. Aprovecha la aromaticidad de los compuestos tiofénicos para realizar de manera selectiva una alquilación aromática catalizada por ácido con olefinas (Fig. 7). Esto hace que la masa molecular y el punto de ebullición de los compuestos tiofénicos alquilados aumenten, permitiendo su separación por destilación (Arias et al. 2008).

La desulfuración basada en alquilación fue diseñada específicamente para mejorar la gasolina olefínica rica en compuestos tiofénicos. La nafta obtenida del craqueo catalítico fluido (FCC) representa más del 90% del contenido de azufre de todo el grupo de gasolina. Esta corriente también contiene olefinas y tiene un alto índice de octano, en parte debido a su alto contenido de olefinas. Cuando la nafta FCC se desulfuriza mediante HDS, las olefinas se saturan y el índice de octano disminuye, lo que se evita mediante la separación basada en alquilación (Song 2002).

No es práctico aplicar este tipo de tecnología de desulfurización a cortes de destilación amplios o cortes de destilación pesados. En ambos casos, la separación por destilación es difícil debido a la superposición de puntos de ebullición y a la necesidad de eliminar los compuestos de azufre alquilados como producto de cola. Por lo tanto, esta tecnología no es adecuada para la desulfurización de petróleo pesado.

Desulfuración Oxidativa Asistida por Ultrasonido (UODS). Haghghi y Gooneh (2020) citan a Khodaei et al. (2018); Rahimi et al. (2017); Rahimi et al. (2019) quienes afirman que una de las deficiencias del método ODS es su tiempo de reacción relativamente largo, por lo que el método de desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UAOD) se ha llevado a cabo en muchos casos.

Afzalnia et al. (2017) citan a Bhasarkar et al. (2013) quienes afirman que la UAOD es una técnica verde para la reacción de oxidación rápida de compuestos de azufre. El ultrasonido de alta intensidad crea cavitación acústica en fluidos líquidos debido a las ondas de choque en el entorno. La formación y desintegración rápida de burbujas puede dar lugar a altas temperaturas y presiones (temperatura de aproximadamente 5000 K y presión de aproximadamente 1000 atm). El ultrasonido reduce significativamente la limitación de transferencia de masa entre fases en sistemas heterogéneos (combustible y solvente) gracias a una dispersión excelente y también mejora la reacción química a través de la producción de radicales libres.

Sin embargo, existen limitaciones y dificultades en el mecanismo de ultrasonido debido al alto costo de inversión y al consumo de energía (Bolla et al. 2012).

Tabla 5

Tecnología de desulfuración ventajas y desventajas

Tecnología de desulfuración	Descripción	Desventajas
Hidro desulfurización	Los compuestos de azufre reaccionan con el hidrógeno en presencia de un catalizador (a alta temperatura y presión) para convertirse en hidrocarburos y sulfuro de hidrógeno	Alto costo de inversión y consumo de energía
Desulfuración Oxidativa	En el proceso ODS, los compuestos de azufre orgánico del petróleo se convierten en sulfoxidos y sulfonas correspondientes en presencia de un catalizador y un oxidante	Tiempos de reacción
Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido	El ultrasonido de alta intensidad crea cavitación acústica en fluidos líquidos debido a las ondas de choque en el entorno, reduce significativamente la limitación de transferencia de masa entre fases en sistemas heterogéneos (combustible y solvente) por una excelente dispersión y también mejora la reacción química	Alto costo de inversión y consumo de energía

Tecnología de desulfuración	Descripción	Desventajas
Adsorción Reactiva	En este tipo de tecnología la fracción del petróleo se pone en contacto con un adsorbente en presencia de H ₂ , como resultado el azufre presente en las moléculas de los compuestos se enlazan al adsorbente y se recupera la parte orgánica de la molécula.	Alto costo de inversión y consumo de energía
Extracción con Solventes	Esta tecnología se basa en las diferencias de solubilidades entre los compuestos de azufre y los hidrocarburos en un solvente. Los compuestos de azufre son más solubles en el solvente	Tiempos de reacción

2.4.3.1.1 Estudio Económico. Con la evaluación financiera se busca saber las posibles ganancias que genera el proyecto, igualmente tener un conocimiento más acertado de los costos del proyecto en cada una de sus etapas, a su vez dará un estimado general de las inversiones necesarias para desarrollar el proyecto en cuestión. (Vanegas 2020).

2.4.3.2 Método de análisis y evaluación financiera. Para determinar la viabilidad del proyecto de desulfuración, se aplicó el siguiente método de análisis y evaluación financiera.

PayBack o Período de Restitución. Calcula el número de años necesarios para recuperar la inversión inicial.

$$\text{Payback} = (\text{Inversión inicial}) / (\text{Flujo de efectivo anual}).$$

Valor Presente Neto (VPN). Considera el valor del dinero en el tiempo y compara el valor presente de los flujos de efectivo de un proyecto contra la inversión inicial.

Tasa Interna de Rendimiento (TIR). Considera el valor del dinero en el tiempo y determina la tasa de rendimiento en la cual el valor presente neto de un proyecto es igual a cero.

Si $TIR > r$ el proyecto es viable económicamente. La razón es que el proyecto da una rentabilidad mayor que la rentabilidad mínima requerida.

Si $TIR < r$ el proyecto es inviable económicamente. La razón es que el proyecto da una rentabilidad menor que la rentabilidad mínima requerida.

Si $TIR = r$ se posee un punto de indecisión.

Indicadores. La tabla 7 presenta los indicadores utilizados para el análisis, los cuales fueron tomados de los indicadores internos de la organización que permitió el desarrollo de este estudio. El precio del barril equivale al valor neto de venta luego de descontar el valor de seguros; el costo unitario de extracción equivale a los costos de operación y mantenimiento de pozos, equipos e instalaciones relacionados por barril de petróleo.

Indicadores utilizados para el análisis.

Tabla 6

Indicadores utilizados para el análisis

Indicadores	
Precio del Barril (USD/Bbl)	60
Costo de extracción (USD/Bbl)	35
Regalías	20%
Impuestos	35%
Tasa Interna de Oportunidad	12%

3. Hipótesis y variables

3.1 Hipótesis general

Evaluar las alternativas como procesos de desulfuración, tratamiento con solventes, uso de aditivos, hidro tratamiento, para disminuir los niveles de azufre en el crudo producido por campos maduros, teniendo en cuenta su viabilidad técnica y económica, disminuirá los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país.

3.2 Hipótesis específicas

La principal causa que contribuye al exceso de los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país, considerando factores operativos, de procesamiento o de suministro, es la distribución de especies químicas en el crudo.

La propuesta de alternativas que pueden ser aplicables disminuirá los niveles de azufre en el petróleo crudo producido a un límite permisible para transporte y comercialización.

El análisis de alternativas disponibles cumplirá con los límites de azufre permitidos para transporte y comercialización del petróleo crudo producido por un campo maduro ubicado el sur del país.

3.3 Variables de la investigación

En este estudio hay dos variables: La variable dependiente son los niveles de azufre porque dichos niveles van a depender de la mejor alternativa que se pueda elegir al final del estudio. La variable independiente que es la Evaluación técnico-económica de las alternativas porque se aplicará el experimento para darle solución al problema.

3.4 Operacionalización de las variables

Tabla 7

Operacionalización de variables

VARIABLES	Definición. Conceptual	Definición. Operacional	Dimensiones	Indicadores
Niveles de azufre	Álvarez & Cedeño (2021). Definen desde el punto de vista geoquímico, los crudos de petróleo son caracterizados como crudos con bajo o alto contenido de S (menor o mayor a 1%, respectivamente).	Esta variable se va a medir con un análisis de laboratorio. Pre-test y en el post-test	Alto Bajo	Mayor a 2,5% Menor o igual a 2,5%
Evaluación técnico-económica de las alternativas	Es un marco metodológico para analizar el desempeño de un proceso, proyecto o alternativa, para tomar decisiones	Esta variable será medida con un experimento que consiste en evaluar la viabilidad de la implementación	Evaluación técnica Evaluación económica	Tecnología (Alternativas Tecnológicas) Propuesta de costos

Variables	Definición. Conceptual	Definición. Operacional	Dimensiones	Indicadores
	informadas sobre su viabilidad.			

4. Marco metodológico

4.1 Tipo de investigación

La presente investigación es de tipo aplicada porque el diseño que se ha utilizado es experimental, las variables han sido modificadas para encontrar la solución al problema planteado desde el inicio.

4.2 Nivel de investigación

Esta investigación tiene un nivel observacional porque se ha partido de observar la problemática, luego se ha pasado a un nivel descriptivo en el que se describe la problemática en sí y finalmente se pasa a un nivel experimental en el que se va a aplicar un experimento que solucionará el problema planteado al inicio.

4.3 Diseño de investigación

Esta investigación tiene un diseño experimental de tipo factorial, cuyo diseño consta de cuatro factores, cada uno con distintos valores o niveles, cuyas unidades experimentales cubren todas las posibles combinaciones en todos los factores, para determinar la disminución de los niveles de azufre, es decir, se aplicó algo que sí ha solucionado el problema planteado desde el inicio.

También tiene un diseño transversal porque el experimento se realizó una sola vez. Se hizo la medida del pre-test y el post-test una sola vez.

4.4 Población y muestra de la investigación

Para este estudio la población fue un campo maduro ubicado al sur del país, con producción de crudo pesado con alto contenido de azufre. Para la muestra se empleó crudo del campo en mención. Se realizaron en total 576 ensayos realizando una combinación cada vez. La determinación inicial del contenido de azufre se realizó por FRX ASTM D4294 (2021).

4.5 Técnicas e instrumentos de recolección de datos

En este estudio se utilizó la técnica experimental de mezclas para la oxidación de sulfuros del crudo mediante la medición de la concentración de azufre bajo la norma ASTM D-4294 (2021), para determinar la viabilidad y posterior implementación en campo, los instrumentos que se han utilizado fueron: Petróleo crudo, oxidantes acuosos, Oxidantes base aceite, catalizadores, estufa,

ultrasonido, cabina de extracción, plancha de agitación con calentamiento, balanza analítica, analizador de fluorescencia de rayos X.

4.6 Recolección y procesamiento de datos

Se establecieron las condiciones óptimas para realizar las pruebas de desulfurado. El azufre presente en el crudo tiene un contenido en peso mayor al 2,5 %p/p, límite establecido para transporte por oleoductos, se determinó que las variables de operación más influyentes en la remoción de azufre son la temperatura, contenido de azufre en el crudo pesado, oxidante, catalizador y tiempo de exposición. La tabla 8 relaciona los parámetros de operación.

Tabla 8

Parámetros de operación

PARAMETROS DE OPERACIÓN	UNIDAD
Contenido de azufre	%P/P
Presión	PSI - ATM
Volumen de crudo	ml
Temperatura	°C
Oxidante	%P/P
Catalizador	%
Tiempo de reacción	Minutos

Se fijaron dos temperaturas preliminares de 30 y 70°C, para analizar los efectos que produce la variación de la temperatura en remoción de azufre; se estableció un tiempo de reacción de 20 minutos con presiones de trabajo atmosférica, 100 y 200 psig. Se realizaron 576 ensayos en dos fases para la evaluación y análisis de las pruebas. La tabla 9 presenta las pruebas realizadas.

Tabla 9*Pruebas realizadas*

Ensayo	Fase-1			Fase-2		
	1	2.....	n	1	2...	n
Temperatura (°C)		30 - 70			30 - 70	
Presión (psig)		Atmosférica			100 - 200	
Catalizador		%			%	
Agente Oxidante		%			%	
Tiempo (min)		20			20	

4.6.1 Protocolo de pruebas

4.6.1.1 Crudo pesado. Se empleo crudo del campo maduro con corte de agua del 20%.

Se realizo la determinación inicial del contenido de azufre por FRX (ASTM D4294).

4.6.1.2 Oxidantes acuosos. Se utilizaron peróxido de hidrógeno e hipoclorito de calcio.

4.6.1.3 Oxidantes base aceite. Se empleó Oxidol 110 y BPO Benzoiil.

4.6.1.4 Catalizadores. Se realizaron pruebas con 5 catalizadores por cada agente oxidante, se realizó una prueba sin catalizador, se relaciona sustancias utilizadas:

- Ácido fórmico
- Cloruro férrico + ácido fórmico.
- Cloruro de zinc + ácido fórmico.
- Octoato de cobalto + ácido fórmico.
- Óxido de hierro + ácido fórmico.

4.6.1.5 Condiciones de reacción. Se estableció un tiempo de 20 minutos para la variable tiempo de reacción. Se establecieron temperaturas de trabajo de 30 y 70 °C, con las siguientes presiones de trabajo: atmosférica, 100 psig y 200 psig.

Se establecieron dos fases para la evaluación y análisis. La primera fase implica realizar pruebas a presión atmosférica, mientras que la segunda fase implica realizar pruebas a 100 y 200 psi.

4.6.1.6 Cantidad de ensayos. El total, de ensayos realizados fue de 576 realizando una combinación cada vez.

4.6.1.7 Procedimiento aplicado

- Preparación del corte de agua necesario para crudo del campo maduro 20%.
- Mezclas iniciales (OX-CAT) para crudo junto con el Peróxido de hidrogeno el agente oxidante acuoso, la dosificación del agente oxidante del 5.0 %, más cada uno de los catalizadores en las concentraciones solicitadas.
- Las mezclas se depositan en beakers de vidrio y se procede a agitar mecánicamente dentro del baño termostático entre 30 °C, luego de ello se mantienen las muestras en ultrasonido para mejorar el contacto entre las fases (El tiempo de mezcla se establece en 20 minutos).
- Luego de tener una buena homogenización en las muestras se procede a ingresar las muestras al horno a 30 °C por 20 minutos.
- Se procede a realizar las mediciones para contenido de azufre por FRX según norma (ASTM D4294).

- Se repite el procedimiento para las temperaturas consideradas: 70 °C.

5. Análisis de resultados

Según informe de laboratorio de ensayos realizados, en la **Tabla 10** se presentan las principales propiedades del crudo del campo maduro en estudio.

Tabla 10.

Propiedades generales del crudo pre-test

Propiedad	Valor
Densidad estándar [°API]	15.5
Viscosidad cinemática @ 80°F [cSt]	2009
Viscosidad cinemática @ 90°F [cSt]	1250
Gravedad API (Hidrómetro)	15.5
Azufre total - % peso	3.8322
Numero acido total - mg KOH/g	1.049

Nota. Adaptado de resultado análisis crudo.

En la tabla 10 se puede observar las propiedades del crudo objeto del presente estudio, para el caso el contenido de azufre supera los valores establecidos para transporte y comercialización.

5.1 Análisis de tablas y gráficos

1) En respuesta al objetivo general que dice: Realizar una evaluación técnico - económica de alternativas para disminuir niveles de azufre en crudo producido por un campo maduro en el sur del país, se ha obtenido la siguiente tabla:

Tabla 11.

Tecnología de desulfuración ventajas y desventajas

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Hidro desulfuración (HDS)	Remoción hasta el 99% de los componentes azufrados.	1. Alto costo de inversión y consumo de energía. 2. Requiere altas temperaturas y presiones.
Desulfuración extractiva	Desulfuración del 50 al 90 % según el número de ciclos de extracción del proceso.	Limitación por la solubilidad de los compuestos organosulfurados en el disolvente
Desulfuración oxidativa (ODS)	Opera a bajas temperaturas y presiones	1. Tiempos de reacción 2. Uso de productos Químicos
Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS)	Opera a bajas temperaturas y presiones	1. Consumo de energía.
Bio desulfuración (BDS)	Proceso natural y ecológico	1. Proceso es lento y no tan efectivo como HDS u ODS 2. Requiere equipo adicional para romper la emulsión de petróleo-agua

La tabla 11 nos presenta las alternativas disponibles en el mercado para desulfuración del petróleo crudo; desde el punto de vista técnico - económico y en base a la premisa de poder aplicar una tecnología que garantice una operación limpia, segura rentable y sostenible, se tuvo en cuenta

que el campo maduro donde se espera implementar la solución está ubicado en un lugar remoto con infraestructura limitada por lo que enfrenta limitaciones presupuestales, tecnológicas y de transporte, entre otras, por lo tanto se determinó que la desulfuración oxidativa y la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido son las alternativas más adecuadas para cumplir con los requerimientos y condiciones actuales de operación del campo maduro objeto de estudio.

Para el caso y con el propósito de definir cuál de las dos tecnologías aplicar en campo se desarrollaron pruebas de laboratorio con los siguientes resultados:

Tabla 12.

Fase-1 desulfuración oxidativa: ensayo realizado a presión atmosférica

Catalizador	Oxidante			
	H ₂ O ₂	CaClO ₂	Oxidol 110	BPO
Fe ₂ O ₃	3,70	3,63	3,53	3,45
FeCl ₃	3,66	3,59	3,46	3,30
ZnCl ₂	3,68	3,61	3,55	3,36
Octoato Co	3,65	3,46	3,41	3,26
SIN CATALIZADOR	3,59	3,49	3,50	3,37
Promedio	3,66	3,56	3,49	3,35

En la tabla 12 se puede observar los ensayos realizados al crudo del campo maduro, según fase uno establecida a presión atmosférica y una temperatura de 30°C y 70°C con un resultado en promedio de azufre en crudo inicial de 3,8322% y un promedio de azufre en crudo final de 3,51%, para una eficiencia de remoción de azufre del 8,41%. Los resultados de laboratorio al igual que el análisis de las variables, indicaron que el efecto de la presión no es significativo para reducción del % de azufre en el crudo.

Tabla 13.*Fase-2 desulfuración oxidativa: ensayo realizado a presión 100 psi*

Catalizador	Oxidante			
	H2O2	CaClO2	Oxidol 110	BPO
Fe2O3	3,63	3,56	3,40	3,37
FeCl3	3,65	3,49	3,55	3,25
ZnCl2	3,63	3,54	3,55	3,34
Octoato Co	3,58	3,47	3,31	3,36
SIN CATALIZADOR	3,80	3,74	3,67	3,48
Promedio	3,66	3,56	3,50	3,36

En la tabla 13 se puede observar los ensayos realizados al crudo del campo maduro, según fase dos establecida a presión de 100 psi y una temperatura de 30°C y 70°C con un resultado en promedio de azufre en crudo inicial de 3,8322% en peso y un promedio de azufre en crudo final de 3,52% en peso, para una eficiencia de remoción de azufre del 8,14%. Los resultados de laboratorio al igual que el análisis de las variables, indicaron que el efecto de la presión no es significativo para reducción del % de azufre en el crudo.

Tabla 14.*Fase-2 desulfuración oxidativa: ensayo realizado a presión 200 psi*

Catalizador	Oxidante			
	H2O2	CaClO2	Oxidol 110	BPO
Fe2O3	3,84	3,64	3,71	3,40
FeCl3	3,65	3,82	3,70	3,31
ZnCl2	3,80	3,81	3,69	3,28
Octoato Co	3,81	3,74	3,65	3,34
SIN CATALIZADOR	3,80	3,74	3,55	3,48
Promedio	3,78	3,75	3,66	3,36

En la tabla 14 se puede observar los ensayos realizados al crudo del campo maduro, según fase dos establecida a presión de 200 psi y una temperatura de 30°C y 70°C con un resultado en promedio de azufre en crudo inicial de 3,8322% en peso y un promedio de azufre en crudo final de 3,64% en peso, para una eficiencia de remoción de azufre del 5,01%. Los resultados de laboratorio al igual que el análisis de las variables, indicaron que el efecto de la presión no es significativo para reducción del % de azufre en el crudo.

Tabla 15.*Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido*

		MUESTRA CRUDO	AZUFRE INICIAL					
		Campo maduro	3,8322					
		Rompedor	0,0142					
Nº	MEZCLA	Energía	Potencia W	Tiempo (s)	Amplitud	T (°C)	Azufre final con agua	Reducción de azufre con agua (%)
1	X ml LH + X ml ZnCl ₂ + X ml H ₂ O ₂	Sin límite (3894 W/s ⁻¹)	71,0	214	50	76	2,539	33,746
2	X ml LH + X ml ZnCl ₂ + X ml H ₂ O ₂	Mínima (531W/s-1)	88,5	6	50	36	2,822	26,356
3	X ml LH + X ml ZnCl ₂ + X ml H ₂ O ₂	Media (1590W/s-1)	87,0	17	50	32	2,639	31,136
4	X ml LH + X ml ZnCl ₂ + X ml H ₂ O ₂	Máxima (3185W/s-1)	77,7	41	50	45	2,825	26,272
5	X ml IB + X ml ZnCl ₂ + X ml Ca(ClO) ₂	Sin límite (3118W/s-1)	67,0	40	50	44	2,509	34,531
6	X ml IB + X ml ZnCl ₂ + X ml Ca(ClO) ₂	Mínima (4376W/s-1)	54,0	81	50	36	-	-
7	X ml IB + X ml ZnCl ₂ + X ml Ca(ClO) ₂	Media (3933W/s-1)	61,5	64	50	47	-	-
8	X ml IB + X ml ZnCl ₂ + X ml Ca(ClO) ₂ X%	Máxima (3873 W/s-1)	55,0	63	50	47	2,199	42,620
9	X ml IB + X ml agua + X ml ZnCl ₂ + X ml H ₂ O ₂ (X Sin límite (2875W/s-1)		61,0	45	50	32	3,168	17,340
10	X ml IB + X ml agua + X ml ZnCl ₂ + X ml H ₂ O ₂ (X Con límite (4295W/s-1)		51,0	76	50	41	3,410	11,020

En la tabla 15 se puede observar los ensayos realizados al crudo del campo maduro, mediante desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS), con un resultado en promedio de azufre en crudo inicial de 3,8322% en peso y un promedio de azufre en crudo final de 2,764% en peso, para una eficiencia de remoción de azufre del 27,8%.

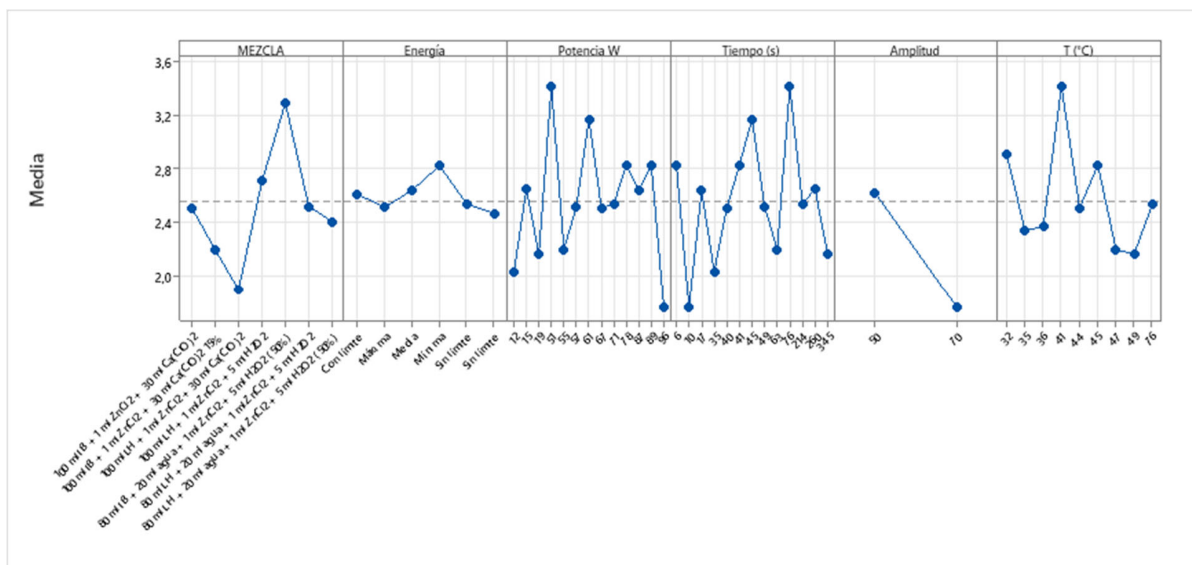
Para el caso específico del ensayo 5 se evidencia una reducción del contenido de azufre a valores de 2,1%P/P para una eficiencia en remoción del 42,6% respectivamente, siendo esta la

condición de operación a implementar para mantener los niveles de azufre dentro de los parámetros establecidos para transporte y comercialización.

Se pudo observar que el efecto de las variables en los resultados es el siguiente:

Figura 1.

Efecto de variables sobre resultados



En la tabla 16 se puede observar el efecto de las variables sobre los ensayos realizados al crudo del campo maduro, mediante desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS).

Para el caso de las mezclas se observó un mejor resultado con la siguiente combinación:
LH + ZnCl₂ + Ca (ClO)₂.

Para el caso de la energía se observó que se consigue un mayor efecto aplicando la condición de sin límite.

En relación con la potencia se pudo observar que a medida que se incrementa el resultado es significativo.

Para el caso de la amplitud se observó que a medida que se incrementa el resultado es significativo.

2) En respuesta al objetivo específico 1 que dice: Describir la principal causa que contribuye al exceso de los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país, considerando factores operativos, de procesamiento o de suministro.

Según informe de laboratorio de ensayos realizados, en la **Tabla 17** se presentan los compuestos azufrados del crudo en estudio.

Tabla 16.

Compuestos azufrados del crudo

Compuesto	Tiempo de Retención (min)	Similaridad (%)
Dibenzothiopheno	6.307	93
Naphto(2,3-b) Tiophene 4,9, dimethyl-	7.598	83
Tiophene – 3 - Carbonitrile, 5 acetyl- 4-Amino-2-Methylthio-	7.686	52
Naphto(2,3-b) Tiophene 4,9, dimethyl-	7.883	96

Nota. Adaptado de resultado análisis crudo.

La tabla 17 relaciona los compuestos azufrados del crudo del campo maduro en estudio, se determinó según muestra analizada en laboratorio externo, que la principal causa que contribuye al exceso de azufre en el petróleo crudo en estudio, son los compuestos azufrados de Dibenzothiophene con un 93%.

3) En respuesta al objetivo específico 2 que dice: Analizar alternativas disponibles para cumplir con los límites de azufre permitidos para transporte y comercialización del petróleo crudo

producido por un campo maduro ubicado el sur del país. La **Tabla 18** se presentan las alternativas que pueden ser aplicables para disminuir los niveles de azufre en el petróleo crudo.

Tabla 17.

Alternativas que puedan ser aplicables para disminuir los niveles de azufre en el Petróleo crudo

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Hidrodesulfurización (HDS)	Remoción hasta el 99% de los componentes azufrados.	1. Alto costo de inversión y consumo de energía. 2. Requiere altas temperaturas y presiones.
Desulfuración extractiva	Desulfuración del 50 al 90 % según el número de ciclos de	Limitación por la solubilidad de los compuestos organosulfurados en el disolvente
Desulfuración oxidativa (ODS)	Opera a bajas temperaturas y presiones	1. Tiempos de reacción 2. Uso de productos Químicos
Desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS)	Opera a bajas temperaturas y presiones	1. Consumo de energía.
Biodesulfuración (BDS)	Proceso natural y ecológico	1. Proceso es lento y no tan efectivo como HDS u ODS 2. Requiere equipo adicional para romper la emulsión de petróleo-agua

La tabla 18 presenta las alternativas disponibles en el mercado para desulfuración del petróleo crudo, para el caso se debe tener presente desde el punto de vista técnico y económico que el campo maduro donde se espera implementar la solución está ubicado en un lugar remoto con infraestructura limitada por lo que enfrenta limitaciones presupuestales, tecnológicas y de transporte, entre otras. Por lo tanto, se determinó que la desulfuración oxidativa y la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido son las tecnología más adecuadas para cumplir con los requerimientos y condiciones actuales de operación del campo maduro objeto de estudio.

Según pruebas de laboratorio realizadas, la alternativa que cumple acorde a las premisas establecidas y condiciones actuales del campo maduro objeto de estudio es la Desulfuración Oxidativa asistida por ultrasonido (UODS), esto en razón a que según ensayos realizados se

obtienen valores que permiten estar dentro de los parámetros establecidos para comercialización y transporte evitando las penalizaciones y afectaciones por compensación volumétrica.

Para determinar la viabilidad del proyecto de desulfuración, se realizó un análisis económico, aplicando la metodología descrita en el numeral Evaluación Técnico-Económica, comparando entre la inversión inicial necesaria para realizar dichos ensayos a nivel de laboratorio y el flujo de efectivo que recupera el proyecto al eliminar la penalización del 20% por contenido de azufre en crudo de venta. En la tabla 19 se presenta el resultado del análisis económico.

Tabla 18.

Flujo de caja neto

		Mes 0	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4
	TRM	3.900	3.822	3.746	3.671	3.597
	Inflación Colombia		2%	2%	2%	2%
	Devaluación proyectada		2%	2%	2%	2%
	Inflación USA		3%	3%	3%	3%
	Precio barril (USD)	60	62	63	65	67
		Mes 0	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4
	Producción (BLs)		6.000	6.000	6.000	6.000
	Inversión <i>Campo Maduro</i>	-26.300				
	Ingresos <i>Precio venta 60 US/BL</i>		369.72	379.70	389.95	400.48
			0	2	4	3
	Costo de extracción <i>35 USD/Bbl</i>		-	-	-	-
			210.00	210.00	210.00	210.00
			0	0	0	0
	Regalías <i>20% de la producción</i>		-	-	-	-
			73.944	75.940	77.991	80.097
	Utilidad operativa		85.776	93.762	101.96	110.38
					4	7
	Impuestos <i>35%</i>		-	-	-	-
			30.022	32.817	35.687	38.635

	Mes 0	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4
Utilidad operativa después de impuestos		55.754	60.945	66.276	71.751
Flujo de caja operativo		55.754	60.945	66.276	71.751
Capital de trabajo	-2.630				
Inversión incremental en capital de trabajo		-	-	-	
Recuperación del capital de trabajo		631,20	631,20	757,44	
FLUJO NETO DEL PROYECTO	-28.930	55.123	60.314	65.519	76.401
	TIR	VPN	Periodo Restitución (meses)		
	196,7%	172.43	0,52		
		7			

Nota: La producción mensual promedio del campo en estudio, es de 30,000 Bls mes, a esta producción se le aplica penalización del 20% por contenido de azufre (3,833 %PP) superior al valor permitido para comercialización y transporte, lo que equivale a 6.000 bls mes, valor que se aplica como producción para el análisis económico.

La tabla 19 presenta los resultados del análisis económico para la implementación del proyecto desazufrado de crudo, el proyecto es viable teniendo en cuenta que:

El VPN del Proyecto es de US\$172.437.

El TIR del Proyecto es de 196.7% siendo MAYOR a la tasa mínima de rendimiento 12%.

El Periodo de Pago o Restitución es de 05 Meses (tiempo que se demora el proyecto en recuperar la inversión), siendo este menor a 1 año.

En la tabla 20 se presenta la composición del crudo después de la aplicación de las alternativas para disminuir los niveles de azufre.

Tabla 19.*Propiedades generales del crudo post-test*

Propiedad	Valor
Densidad estándar [°API]	15.5
Viscosidad cinemática @ 80°F [cSt]	2009
Viscosidad cinemática @ 90°F [cSt]	1250
Gravedad API (Hidrómetro)	15.5
Azufre total - % peso	2.1
Numero acido total - mg KOH/g	1.049

En la tabla 19 se puede observar las propiedades del crudo objeto del presente estudio, luego de aplicar a nivel de laboratorio las alternativas desulfuración oxidativa y la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido, para el caso y según resultados obtenidos el contenido de azufre se encuentra dentro de los valores establecidos para transporte y comercialización.

De los ensayos preliminares, con un equipo convencional de ultrasonido, se plantearon las pruebas con un equipo especializado de 400 wats y probeta ultrasónica especial para el tipo de crudo a probar, donde los resultados obtenidos demuestran, que, para la oxidación de petróleo crudo con azufre, es relevante utilizar el equipo de ultrasonido adecuado, para que la oxidación del azufre en el crudo en presencia de un catalizador se realice a la más alta eficiencia.

El siguiente paso es realizar un piloto a nivel campo con equipo de ultrasonido de 2000wats y haciendo todas las posibles combinaciones, de dosificación y orden de aplicación (Catalizador - Oxidante), modificando las variables operativas del equipo (Tiempo, máxima amplitud de potencia, límite de energía,), buscando la mayor remoción de azufre, al menor costo de productos químicos (consumo) y menor consumo energético del equipo Ultrasonido que hagan viable técnica y económicamente, su implementación a nivel industrial.

Resultados de cierre

Para el caso de la Desulfuración Oxidativa, se pudo observar que los mejores resultados se obtuvieron con las pruebas realizadas a presión atmosférica, con un resultado en promedio de azufre en crudo inicial de 3,8322% y un promedio de azufre en crudo final de 3,51%, para una eficiencia de remoción de azufre del 8,41%, valores que no cumplen con el objetivo propuesto de 2,1%. Los resultados de laboratorio al igual que el análisis de las variables, indicaron que el efecto de la presión y temperatura no son significativos para reducción del % de azufre en el crudo. En relación con el Oxidante se observó que los mejores resultados se obtuvieron con el BPO y en el caso de los catalizadores el mejor efecto se obtuvo con el Acido fórmico.

En referencia a la Desulfuración Oxidativa asistida por Ultrasonido (UODS), se pudo observar que los ensayos realizados con un resultado en promedio de azufre en crudo inicial de 3,8322% en peso y un promedio de azufre en crudo final de 2,1%P/P en peso, para una eficiencia de remoción de azufre del 42,6%, valores que cumplen con el objetivo propuesto de 2,1%.

Los resultados de laboratorio al igual que el análisis de las variables, indicaron que para el caso de las mezclas se observó un mejor resultado con la siguiente combinación: $LH + ZnCl_2 + Ca(ClO)_2$. Para el caso de la energía se pudo observar un mayor efecto aplicando la condición sin límite. En relación con la potencia se pudo observar que a medida que se incrementa su valor, el resultado es significativo. Para el caso de la amplitud se observó que a medida que se incrementa su valor, el resultado es significativo.

6. Conclusiones

Acorde a la evaluación técnico - económica de alternativas para disminuir niveles de azufre en crudo producido por un campo maduro en el sur del país, se determinó que las alternativas desulfuración oxidativa y la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido son las tecnologías más adecuadas para cumplir con los requerimientos y condiciones actuales de operación del campo maduro objeto de estudio. A partir de los resultados se puede concluir que, aplicando la tecnología adecuada, es posible lograr una reducción significativa en el contenido de azufre presente en el petróleo crudo desde la fuente, es decir campos de operación.

Se determinó según muestra analizada en laboratorio externo que las principales causas que contribuyen al exceso de los niveles de azufre en el petróleo crudo producido por un campo maduro en el sur del país, considerando factores operativos, de procesamiento o de suministro, son los compuestos azufrados de Dibenzothiophene con un 93%.

Las alternativas propuestas y que pueden ser aplicables para disminuir los niveles de azufre en el Petróleo crudo a un límite permisible para transporte y comercialización, son la desulfuración oxidativa y la desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido, estas son las tecnología más adecuadas para cumplir con los requerimientos y condiciones actuales de operación del campo maduro objeto de estudio. Según análisis técnico-económico de las alternativas seleccionadas para cumplir con los límites de azufre permitidos para transporte y comercialización del petróleo crudo producido por el campo maduro objeto de estudio, se pudo identificar que la Desulfuración Oxidativa asistida por Ultrasonido (UODS), presentó mejores resultados en términos de remoción de compuestos azufrados con valores puntuales entre 35% y 48%, valores que permiten estar

dentro de los parámetros requeridos para comercialización y transporte, evitando las penalizaciones y afectaciones por compensación volumétrica. Igualmente es una tecnología flexible, de fácil movilidad e implementación.

Según análisis realizados, la composición del crudo después de la aplicación de las alternativas seleccionadas permitió evidenciar que los niveles de azufre disminuyeron hasta a valores de 2,1%P/P valor que están dentro de los límites permitidos para transporte y comercialización.

7. Recomendaciones

En base a los resultados obtenidos de los ensayos y análisis preliminares realizados en laboratorio, se recomienda aplicar a nivel de campo la tecnología de desulfuración oxidativa asistida por ultrasonido (UODS), para evidenciar una remoción de compuestos de azufre de hasta el 48% lo que permite estar dentro de los parámetros requeridos para transporte y comercialización además de evitar sanciones y afectaciones por compensación volumétrica, igualmente reduce el impacto al medio ambiente, manteniendo una operación limpia rentable y sostenible.

Realizar y mantener actualizados los análisis de la composición del crudo de todas las áreas de operación, con el fin de poder extender el estudio y determinar las alternativas para disminuir los niveles de azufre según sea el caso.

Realizar y mantener actualizados los análisis de compuestos azufrados del crudo de todas las áreas de operación, con el fin de poder extender el estudio y determinar las alternativas para disminuir los niveles de azufre según sea el caso.

Se recomienda extender el estudio a otros campos que presenten las mismas condiciones de contenido de azufre.

Referencias Bibliográficas

Al-Bidry y Azeez—2020—Removal sulfur components from heavy crude oil by .pdf. (s. f.).

Álvarez-Amparán, M. A., Cedeño-Caero, L., Álvarez-Amparán, M. A., & Cedeño-Caero, L. (2021a). Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69633>

Álvarez-Amparán, M. A., Cedeño-Caero, L., Álvarez-Amparán, M. A., & Cedeño-Caero, L. (2021b). Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69633>

Álvarez-Amparán, M. A., Cedeño-Caero, L., Álvarez-Amparán, M. A., & Cedeño-Caero, L. (2021c). Análisis y relevancia de los procesos catalíticos para la remoción de azufre en los combustibles fósiles. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 14(26). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2021.26.69633>

Barbisan, C. R. (2021). *Definición de Petróleo*. significado.com. <https://significado.com/petróleo>

Campos-Martin et al. - 2010—Oxidative processes of desulfurization of liquid f.pdf. (s. f.).

Contenido de azufre Faurrude s Dilema de azufre impacto en el mercado global. (s. f.).

FasterCapital. Recuperado 25 de febrero de 2024, de <https://fastercapital.com/es/contenido/Contenido-de-azufre--Faurrude-s-Dilema-de-azufre--impacto-en-el-mercado-global.html>

- Gieleciak, R., Litz, K. E., Rankin, J. P., De Crisci, A., & Chen, J. (2020). Analysis of Hydrocarbon Compositional Changes during Oxidative Desulfurization of Bitumen-Derived Gas Oil. *Energy & Fuels*, 34(10), 12088-12102. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01734>
- Hadi et al. - 2023—*Desulfurization of Crude Oil by Laboratory Develop.pdf*. (s. f.).
- Ibrahim, S., Rahman, R. K., & Raj, A. (2018, mayo 9). *Simulation of Double Claus Furnace To Increase Sulfur Recovery and Reduce the Number of Catalytic Units in Sulfur Recovery Units*. SEG/AAPG/EAGE/SPE Research and Development Petroleum Conference and Exhibition. <https://doi.org/10.1190/RDP2018-41988819.1>
- Luna M, R. (2022). (24) *Impacto ambiental del contenido de azufre en hidrocarburos* | LinkedIn. <https://www.linkedin.com/pulse/impacto-ambiental-del-contenido-de-azufre-en-dr-roberto-luna/?originalSubdomain=es>
- petrowiki.spe.org. (2015, octubre 5). *Mature fields*. PetroWiki. https://petrowiki.spe.org/Mature_fields
- Picón H., H. J., Quiroga B., H., Caballero D., E. F., Castro G., J. A., Poveda M., D. M., & Gutiérrez P., J. R. (2010). Effect of Liquid-Liquid Extraction Process by Using a Paraffinic Solvent in the Removal of Acidity in Colombian Heavy Crude Oil. *All Days*, SPE-139267-MS. <https://doi.org/10.2118/139267-MS>
- Rodas, M. C., & Monsalve, A. G. (s. f.). *Adsorción de azufrados del petróleo*.
- Saleh—*Nanocomposites for the Desulfurization of Fuels.pdf*. (s. f.).
- Shedid, S. A., & Zekri, A. Y. (s. f.). *Formation Damage Due To Sulfur Deposition in Porous Media*.

Apéndices

Apéndice A. Matriz de Operacionalización

Variables	Definición. Conceptual	Definición. Operacional	Dimensiones	Indicadores
Niveles de azufre	Álvarez & Cedeño (2021). Definen desde el punto de vista geoquímico, los crudos de petróleo son caracterizados como crudos con bajo o alto contenido de S (menor o mayor a 2,5%, respectivamente).	Esta variable se va a medir con un análisis de laboratorio. Pre-test y en el Post-test	Alto Bajo	Mayor a 2,5% Menor o igual a 2,5%
Evaluación técnico-económica de las alternativas	Es un marco metodológico para analizar el desempeño técnico y económico de un proceso, proyecto o alternativa, para tomar decisiones informadas sobre su viabilidad.	Esta variable será medida con un experimento que consiste en evaluar la viabilidad de la implementación	Evaluación técnica Evaluación económica	Tecnología (Alternativas Tecnológicas) Propuestas de costos