

TRABAJO DE DIPLOMA EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO



Título: Evaluación de la tecnología de oxidación con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para el tratamiento del efluente cáustico en la Refinería Cienfuegos S.A

Autora: Roxana Melissa Martínez Díaz de Villegas

Tutor: MSc. Roxana Cortés Martínez

Cienfuegos, 2021

PENSAMIENTO



“La vida no es fácil para ninguno de nosotros. Debemos tener perseverancia y, sobre todo, confianza en nosotros mismos. Debemos creer que estamos dotados para algo y que esto debe ser alcanzado”

Marie Curie

AGRADECIMIENTOS



Doy gracias a Dios por permitir tener una buena experiencia dentro de mi universidad y permitirme ser un profesional en lo que me apasiona.

A mi madre por ser uno de los motores principales para lograr cada uno de mis sueños, por confiar y creer en mis expectativas.

A mi padre por los consejos, valores y principios que me han inculcado. Por su esfuerzo y apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

A mí adorada abuela por su constante atención y cariño y por estar al tanto de todas mis preocupaciones

A mi tía Vicky por toda la ayuda y el apoyo que me ha brindado en los momentos buenos y malos Sin su apoyo sería imposible sentirme realizada.

A mi hermano, por ser un ejemplo a seguir en toda mi vida como estudiante. Por confiar y apoyarme siempre en esta larga carrera.

A mi novio por su amor y compañía, por haber estado a mi lado en todo este tiempo de estudio y ayudarme en todo lo que pudo.

Agradezco a toda mi familia, por siempre preocuparse y estar al pendiente de mí. Segura estoy que ellos se sienten muy orgullosos de hasta donde he llegado y espero llegar.

A mis compañeros de aula por hacerme la vida universitaria más amena, en especial a María del Pilar y Melissa por brindarme su amistad incondicional durante todos estos años y los que tendremos por delante.

Al resto de mis amigos que siempre se preocuparon por mí y me ayudaron de una forma u otra.

A mis profesores durante estos cinco años, por transmitirme los conocimientos necesarios para convertirme en ingeniera.

A los trabajadores de la Refinería Cienfuegos S.A quienes también hicieron un valioso aporte en la realización de este proyecto, dándole respuesta a las interrogantes e inquietudes surgidas en el transcurso del mismo.

De manera especial y sincera mi más profundo agradecimiento a mi tutora MSc. Roxana Cortés Martínez por brindarme su confianza y amistad en la realización de este proyecto, ya que desde el primer momento se mostró interesado por la ejecución del mismo. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad, su tiempo, dedicación e incondicional ayuda.

A todos, muchas gracias, ya que sin su colaboración no habría sido posible.

DEDICATORIA



A mi familia, por su invaluable amor. Por creer en mí aun cuando ni yo misma podía hacerlo. Por impulsarme a soñar y lograr todo lo que me proponga en la vida. Todos mis logros irán siempre dedicados a ustedes, pues ustedes son todo en mi vida.

RESUMEN



La Refinería Cienfuegos S.A procesa una mezcla de crudos que contienen gran cantidad de compuestos sulfurados. Debido a la existencia de estándares de calidad y a las exigencias técnicas de los clientes finales se lleva a cabo el endulzamiento de algunas fracciones. Este procedimiento genera cierta cantidad de residuales cáusticos que son vertidos a la bahía causando daños al ecosistema marino. Lo anterior expuesto lleva al incumplimiento de la norma NC-521, 2007: Límites máximos permisibles de residuales líquidos que se vierten a la zona costera y los cuerpos receptores marinos. Actualmente no existe un tratamiento adecuado para tratar dicho residual. En la presente investigación se propuso una tecnología que permite el tratamiento de dicho residual. La tecnología seleccionada es la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno, debido a su facilidad de manejo, su escasa generación de lodos o emisiones nocivas y su alta eficacia (95 %). Se realizó una evaluación técnico-económica de la propuesta, mediante la cual se calcularon los flujos de trabajos y las características constructivas de los principales equipos que conforman la planta. A partir de la evaluación económica se determinó que la inversión se recupera a los 4,2 años demostrando que es factible su implementación.

Palabras clave: sosa gastada, tratamiento de residuales, oxidación, peróxido de hidrógeno

ABSTRACT



The Cienfuegos S.A Refinery processes a mixture of crude oils that contain a large amount of sulfur compounds. Due to the existence of quality standards and the technical requirements of end customers, some fractions are sweetened. This procedure generates a certain amount of caustic waste that is dumped into the bay, causing damage to the marine ecosystem. The foregoing leads to non-compliance with standard NC-521, 2007: Límites máximos permisibles de residuales líquidos que se vierten a la zona costera y los cuerpos receptores marinos. Currently there is no adequate treatment to treat this residual. In the present investigation, a technology was proposed that allows the treatment of said residual. The selected technologies are wet oxidation with hydrogen peroxide, due to its ease of handling, its low generation of sludge or harmful emissions and its high efficiency (95 %). A technical-economic evaluation of the proposal was carried out, through which the work flows and the construction characteristics of the main equipment that make up the plant were calculated. From the economic evaluation, it was determined that the investment recovers after 4,2 years, showing that its implementation is feasible.

Keywords: spent soda, waste treatment, oxidation, hydrogen peroxide

ÍNDICE



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS ..	5
1.1 Sosa cáustica. Su empleo en las refinerías de petróleo	5
1.1.1 Propiedades físico-químicas de la sosa cáustica	6
1.1.2 Riesgos en el manejo de la sosa cáustica.	7
1.2 Generación de sosa gastada	7
1.2.1 Clasificación de la sosa gastada.	8
1.2.2 Composición de la sosa gastada	9
1.2.3 Propiedades físico-químicas de la sosa gastada	10
1.3 Selección de tecnologías para el tratamiento de sosas gastadas	10
1.4 Clasificación de las tecnologías para el tratamiento de sosas gastadas	11
1.4.1 Procesos de oxidación directa	12
1.4.1.1 Incineración	12
1.4.1.2 Oxidación con Aire Húmedo	12
1.4.1.3 Oxidación Húmeda Catalítica	14
1.4.1.4 Oxidación Húmeda Supercrítica	14
1.4.2 Procesos de oxidación avanzada	15
1.4.2.1 Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío	17
1.4.2.2 Ozonización	17
1.4.2.3 Procesos Fenton	19
1.4.2.4 Oxidación electroquímica	21
1.4.2.5 Ultrasonido.....	22
1.4.2.6 Oxidación húmeda con H ₂ O ₂	23
1.5 Propiedades físico - químicas y características del peróxido de hidrógeno	25
1.5.1 Usos del peróxido de hidrógeno	26
1.5.2 Riesgos en el manejo del peróxido de hidrógeno	27
1.6 Fundamentos teóricos para la evaluación económica	29
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE OXIDACIÓN CON H ₂ O ₂	31
2.1 Procedencia del efluente cáustico	31
2.1.1 Sección 400 (Endulzamiento del GLP saturado de destilación)	32
2.1.2 Sección 301 (Planta de Endulzamiento del Kero – Merox).....	32

2.2 Situación actual de los residuales cáusticos en la refinería de Cienfuegos	33
2.3 Remoción de las grasas y aceites antes del tratamiento	34
2.4 Procedimiento para tratar la sosa gastada.....	34
2.5 Metodología para el balance de materiales.....	38
2.5.1 Balance de materiales en el reactor	40
2.5.1.1 Balance total.....	40
2.5.1.2 Balance parcial por componentes.....	40
2.5.1.3 Grado de avance de la reacción química	41
2.6 Balance de materiales en los lechos de carbón activado	42
2.6.1 Carbón activado requerido para el tratamiento	42
2.6.2 Balance de materiales en el tanque neutralizador.....	43
2.6.3 Balance de materiales en el cristalizador evaporador.....	43
2.7 Metodología para el dimensionamiento de los equipos	43
2.8 Metodología para la estimación de costos.....	44
2.8.1 Costo total del equipamiento (CTE)	45
2.8.2 Costo total de inversión (CTI).....	45
2.9 Metodología para la evaluación económica de la tecnología seleccionada	47
2.9.1 Costo total de producción (CTP).....	47
2.9.2 Cálculo de la ganancia (G)	48
2.10 Indicadores dinámicos de rentabilidad	48
2.10.1 Valor actual neto (VAN).....	48
2.10.2 Tasa interna de retorno (TIR).....	49
2.10.3 Período de recuperación de la inversión (PRI).....	50
2.10.4 Relación beneficio- costo (B/C)	50
CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	52
3.1 Resultados del balance en el reactor químico	52
3.2 Resultados del balance en filtro de carbón activado	54
3.3 Resultados del balance en el tanque neutralizador.....	55
3.4 Resultados del balance en el evaporador.....	56
3.5 Resultados del dimensionamiento de los equipos.....	57
3.6 Determinación del estimado de costo.....	58
3.6.1 Costo total del equipamiento (CTE)	59

3.6.2 Costo total de inversión (CTI).....	60
3.7 Desarrollo de la evaluación económica	60
3.7.1 Costo total de producción	60
3.7.2 Cálculo de la ganancia	62
3.8 Cálculo de los indicadores de rentabilidad	62
CONCLUSIONES	65
RECOMENDACIONES	66
BIBLIOGRFÍA.....	67
ANEXOS	

INTRODUCCIÓN



INTRODUCCIÓN

El deterioro del medioambiente se ha convertido en un problema relevante en nuestros tiempos (Cortina Domínguez & Márquez Ortiz, 2008; Vallet Sánchez, 2013). El cuidado del mismo, está siendo un indicador importante para las economías de gran parte de los países. Las destrucciones del hábitat de las diferentes especies seguido por los impactos adversos al ambiente en general, están provocando severos daños que ya de hecho son irreparables. El aumento de la conciencia de las personas desde el punto de vista ingenieril está siendo un importante paso de avance en lo que respecta a la conservación de la calidad de vida de los seres vivos (Reyes Yola & Arias Lafargue, 2013).

En la actualidad, la creciente demanda energética ha incrementado la utilización del petróleo y sus derivados y con ello la aparición de zonas contaminadas. La actividad petrolífera impacta directamente sobre el medio ambiente, teniendo significación especial las emisiones atmosféricas, los desechos sólidos y los efluentes líquidos, los cuales arrastran cantidades apreciables de hidrocarburos, materia orgánica y metales pesados (González Alonso, Esteban Hernández, Valcárcel Rivera, Hernández Barrera, & Gil de Miguel, 2010). Los efluentes líquidos inciden fuertemente sobre los ecosistemas acuáticos y terrestres, provocando en muchos casos la ruptura del equilibrio natural del ecosistema afectado. Por tal razón, en los últimos años las empresas petroleras han comenzado a ocuparse y preocuparse de los problemas ambientales, a partir del diseño de una correcta política ambiental y la búsqueda de soluciones que minimicen la contaminación ambiental (Nápoles Álvarez, Ábalos Rodríguez, Pérez Pompa, Marañón Reyes, & Díaz Franco, 2007). Se hace imperiosa la necesidad de tener en cuenta la implementación de tecnologías en el diseño de equipamiento para evitar el vertimiento a la atmósfera de sustancias indeseables.

En la provincia de Cienfuegos, Cuba, uno de los ecosistemas más vulnerables a la contaminación pudiera ser la bahía. En esta, a partir de 1960 se inició un proceso de industrialización, en la que se han desarrollado distintas actividades productivas entre las que figuran: la fábrica de alimentos, fertilizantes, materiales de construcción y la refinería de petróleo, siendo este el segundo complejo portuario más importante de Cuba. Pese a la importancia ecológica y económica de la bahía, este presenta altos índices de contaminación

a raíz de eventos que han colocado en riesgo la salud del ecosistema y el bienestar humano (Marrugo, 2019).

La Refinería Cienfuegos S.A se ubica en la finca Carolina, al norte de la bahía de Cienfuegos, en un área que ocupa 380 hectáreas con una capacidad de procesamiento de 65 MBPD (miles de barriles por día). El objeto social de la empresa es realizar las actividades de refinación de hidrocarburos y manufacturas de productos, compra, almacenamiento, procesamiento, distribución y comercialización de hidrocarburos y productos derivados dentro del territorio cubano y en el exterior, y transporte de petróleos y sus derivados por vía marítima, fluvial y terrestres dentro y fuera del territorio cubano.

Generalmente se procesa una mezcla de los crudos que contienen mayor cantidad de compuestos sulfurados, principalmente mercaptanos los cuales son los mayores contaminantes. Por ello en la refinación se cuenta con procesos de endulzamiento con el objetivo de evitar el envenenamiento de los catalizadores a lo largo del proceso de refinación y la reducción del contenido de azufre en las fracciones ligeras. Para el endulzamiento de los derivados del petróleo como el gas licuado y las gasolinas, se utiliza la sosa cáustica (Waquier, 1994).

De acuerdo con (Sibello Hernández, 2016) en estas plantas se genera un efluente sulfuroso alcalino que posee elevada concentración de contaminantes que la Planta de Tratamiento de Residuales (PTR) existente no tiene la potencialidad de asumir ya que solo posee un tratamiento físico-químico. Este efluente es enviado al tanque de almacenamiento T-121/41 y luego dosificado en pequeñas cantidades al sistema de tratamiento II, disminuyendo la concentración del mismo. Así se reduce el impacto que provocan grandes concentraciones de contaminantes en la PTR pero no mitiga los efectos del efluente debido a que en dicha planta sólo existe un tratamiento químico físico que se resume en la separación de sólidos e hidrocarburos del efluente, sin degradar la materia orgánica (Suárez Delfino, 2016). Debido a la alta contaminación que representa la sosa gastada no puede ser almacenada por largos períodos de tiempo ya que al producirse un derrame representaría un gran impacto ambiental. El almacenamiento de la sosa gastada debe cumplir con las leyes y medidas ambientales vigentes del país lo que implica un gasto adicional para la empresa.

En la sosa gastada se encuentran niveles altos de parámetros como: demanda química de oxígeno (DQO), potencial hidrógeno (pH), fenoles, hidrocarburos totales de petróleo (TPH), sulfuros, sulfatos. Esto quiere decir que el oxígeno del agua es utilizado para la oxidación de la materia orgánica, consumiéndose el oxígeno utilizado para el desarrollo de la fauna y flora acuática. Además los fenoles también son compuestos altamente tóxicos para las especies acuáticas, limitando el correcto funcionamiento de sus órganos y no puede ser degradado biológicamente; trayendo como efectos al ecosistema, el cambio en la calidad del agua, y la desaparición de peces y plantas ((OMS), 2003; Raffo Lecca & Ruiz Lizama, 2014).

En las actuales condiciones de producción, existe un elevado vertimiento de residuales líquidos y gaseosos lo cual tiene un marcado impacto medioambiental (Lobelles, 2012). Por tales motivos es necesaria la selección de una tecnología que posibilite encontrar el mejor tratamiento para los efluentes alcalinos y permita dar pasos en el cumplimiento de la norma cubana (NC-521, 2007) para el vertimiento de aguas residuales a zonas costeras y aguas marinas. Esta establece los límites máximos permisibles de pH, oxígeno disuelto, demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅), demanda química de oxígeno, hidrocarburos (5 mg/l) y compuestos fenólicos (0,5 mg/l) a ser vertidos para un cuerpo receptor Tipo A como es la Bahía de Cienfuegos. . El objeto de esta norma es minimizar el efecto de los residuales sobre el medio ambiente por lo que se pretende disponer de un tratamiento que garantice alcanzar los requerimientos mínimos de concentración para el efluente. Con esto la refinería de petróleo seguirá trabajando en el cumplimiento de los compromisos trazados en su política de calidad, de no afectar el medio ambiente y así dar pasos en el cumplimiento de la norma cubana antes mencionada (Suárez Delfino, 2016).

Se debe señalar que trabajos anteriores, como los realizados por Roxana Cortés Martínez, Gabriel Sicilia Rodríguez y Adisleydis Suárez Delfino han permitido identificar y evaluar diferentes variantes de tratamiento de la sosa gastada pero por problemas económicos y las estrictas normas de emisiones obligan a tener una tecnología más acabada que permita el cumplimiento de las normas de vertimiento, por lo que se plantea el siguiente problema científico:

PROBLEMA CIENTÍFICO

¿Cómo disminuir el vertimiento del efluente cáustico generado como residual en la refinería de Cienfuegos para que cumpla con las normas medioambientales establecidas?

HIPÓTESIS

Si se evalúa la oxidación con peróxido de hidrógeno se podrá determinar si es viable su implementación para el tratamiento de la sosa gastada.

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la tecnología de oxidación con peróxido de hidrógeno para el efluente cáustico de la refinería de Cienfuegos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Establecer los fundamentos teóricos sobre las tecnologías para el tratamiento de residuales y la sosa agotada.
2. Realizar una propuesta tecnológica para el tratamiento del efluente cáustico.
3. Evaluar técnica – económicamente la tecnología propuesta para determinar su factibilidad.

CAPÍTULO I



CAPÍTULO I: TECNOLOGÍAS PARA EL TRATAMIENTO DE SOSAS GASTADAS

En este capítulo se realiza un estudio acerca de la obtención de sosa gastada en las refinerías a partir del empleo de la sosa cáustica, haciendo mención a sus características. Se lleva a cabo un recorrido por tecnologías empleadas en el tratamiento de efluentes como la sosa gastada, haciendo énfasis en el tratamiento de oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno. Además se abarcan temas relacionados con la evaluación económica de la misma.

1.1 Sosa cáustica. Su empleo en las refinerías de petróleo

En la mayoría de los casos las fracciones obtenidas por destilación primaria y por procesos secundarios de refinación no son productos comerciales acabados puesto que contienen componentes que empeoran sus propiedades de explotación, son perjudiciales en los posteriores procesos a que son sometidos o a la salud humana y el medio ambiente en general. Para eliminar estos componentes de las fracciones se realizan los procesos de depuración, los objetivos específicos y el método a emplear dependen de la naturaleza del derivado del petróleo (Castellanos González, 2019).

Para el endulzamiento de los derivados como el gas licuado y las gasolinas, se utiliza la sosa cáustica, que tiene como objetivo atrapar los componentes del azufre que tienen estos combustibles, de tal manera que los productos obtenidos puedan estar enmarcados dentro de las especificaciones para salir al mercado (Waquier, 1994).

La sosa cáustica (hidróxido de sodio) es empleada profusamente en las refinerías de petróleo, ya que es un agente despojador de impurezas como el ácido sulfhídrico, mercaptanos, ácidos nafténicos, tiofenoles, tiocrisoles, tioxilenoles y algunas otras en menor proporción como carbonatos, fenoles, cianuros y amoníaco (André, 2014). Estos pueden causar problemas graves de corrosión en los equipos o la desactivación de los catalizadores; además de dañar la calidad del producto final en aspectos tan variados como olor, color, consistencia, acidez, corrosividad, viscosidad, etc. (Fierro Franco, Guillermo León, Rodríguez González, & Conde Cotes, 2007).

Cuando el sulfuro de hidrógeno (H_2S) se absorbe en una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) se consideran que ocurren dos reacciones que tienen lugar en la fase líquida de la siguiente manera (Camizán Vigo, 2015).



Los mercaptanos reaccionan con el álcali formando los mercaptidos.



Esta reacción se ve limitada con el aumento de la cadena carbonada debido a la disminución de las propiedades ácidas de estos compuestos (Cortés Martínez, 2019). Los sulfuros (tioéteres) presentan marcadas características básicas por lo que no reaccionan con la sosa (Castellanos González, 2019).

La extracción de ácidos nafténicos del queroseno con sosa cáustica se basa en la siguiente reacción de neutralización (Suárez Delfino, 2016):



1.1.1 Propiedades físico-químicas de la sosa cáustica

A temperatura ambiente es un sólido cristalino, blanco sin olor y que absorbe rápidamente el dióxido de carbono y la humedad del aire. Cuando se disuelve en agua o cuando se neutraliza con algún ácido libera una gran cantidad de calor, el cual puede ser suficiente para hacer que el material combustible en contacto con el hidróxido haga ignición. Se usa generalmente como solución del 50 % en peso o como sólido que se comercializa como pellets, hojuelas, barras y tortas. (Pilamunga Viñán, 2019). Es fácilmente disponible y relativamente barato (Morales Flores, 2014).

El hidróxido de sodio es una base fuerte, se disuelve con facilidad en agua generando gran cantidad de calor y disociándose por completo en sus iones, es también muy soluble en etanol y metanol. La gran afinidad del hidróxido de sodio por el agua causa una reducción, en la presión de vapor de agua y por tal razón es muy buen agente secante (Pilamunga Viñán, 2019).

1.1.2 Riesgos en el manejo de la sosa cáustica

Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial a los organismos acuáticos. La sustancia es una base fuerte, reacciona violentamente con ácidos y es corrosiva en ambientes húmedos para metales tales como cinc, aluminio, estaño y plomo, originando hidrógeno (combustible y explosivo). Ataca a algunas formas de plástico, caucho y recubrimientos. Absorbe rápidamente dióxido de carbono y agua del aire. Puede generar calor en contacto con la humedad o el agua (Cuero Díaz, 2017). En la tabla 1.1, que se muestra a continuación, se pueden observar los efectos que puede provocar su contacto al ser humano.

Tabla 1.1. Efectos sobre la salud de la sosa cáustica.

	Efectos
Contacto con la piel	Muy corrosivo. Irritación y en caso de exposiciones mayores, quemaduras graves con destrucción de tejidos. Dermatitis
Contacto con los ojos	Muy corrosivo. Irritación y si la exposición es mayor, quemaduras graves con probabilidad de ceguera
Inhalación	De polvos o nieblas, provoca desde una irritación suave hasta quemaduras destructivas, puede producirse edema pulmonar
Ingestión	Puede provocar quemaduras en el estómago. Muerte

Fuente. (Cuero Díaz, 2017)

1.2 Generación de sosa gastada

Una vez que la solución de hidróxido de sodio cumple la función de atrapar los compuestos de azufre disminuyen las propiedades químicas de la solución, por lo cual toma el nombre de sosa gastada (Waquier, 1994). Puede estar contaminada con olefinas, mercaptanos y fenoles, asimismo puede contener hidróxido de sodio, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono disuelto en el agua (André, 2014).

La generación de sosas gastadas depende del tamaño y tipo de procesos de las refinerías. Los efluentes de sosas gastadas se generan en los procesos de tratamiento cáustico para la producción de nafta, gas LP, turbosina, querosina, gasolina, en los procesos de endulzamiento o desulfuración de gas destilados intermedios y ligeros (Barrios, Orta Velázquez, & Soler, 2005). Los efluentes generados en las refinerías de petróleo varían mucho en cantidad y

calidad. Esto está determinado por el tipo de materia prima procesada, las unidades existentes en la refinería y las condiciones operativas (Bagajewicz, 2000).

1.2.1 Clasificación de la sosa gastada

Dependiendo del proceso que provengan, las sosas gastadas se pueden clasificar en tres grupos: sulfurosas, fenólicas y nafténicas (Barrios et al., 2005; Hariz, Halleb, Adhoum, & Monser, 2013).

Las sosas gastadas sulfurosas provienen de corrientes que han sido usadas para remover H_2S y mercaptanos de hidrocarburos, de estos los metil y etil mercaptanos son solubles en la disolución de sosa; en el caso de los mercaptanos de más de siete carbonos su solubilidad es muy baja. La densidad de ésta es de 6,6 a 10 % en peso para prevenir formación de cristales de sulfuro de sodio (Na_2S) en tanque de almacenamiento (Seyedin & Hassanzadeganroudsari, 2018).

Las sosas gastadas fenólicas se originan cuando se usan las sosas para tratar corrientes de hidrocarburos que contienen ácidos orgánicos, fenoles, cresoles y xilenoles conocidos como aceites orgánicos. Estos aceites ácidos usualmente no se encuentran en el crudo, pero son el producto de la reacción de desintegración catalítica en lecho fluido, por sus siglas en inglés (FCC) y en el proceso de desintegración catalítica térmica (TCC) por lo general estas sosas provienen del lavado de las gasolinas de FCC Y TCC (Veerabhadraiah, Mallika, & Jindal, 2011).

Las sosas gastadas nafténicas provienen de disoluciones que han sido utilizadas para remover ácidos nafténicos de kerosina y diesel. Estos ácidos están contenidos naturalmente en fracciones de petróleo, son ácidos carboxílicos cicloparafínicos que ebulen a temperaturas mayores a 175 °C (350 °F), se encuentran en el crudo y su contenido varia de 0,03 a 1,6 % en peso.

Los ácidos nafténicos reaccionan con la sosa formando naftenatos de sodio que son solubles en agua cuando la concentración de sosa es baja, pero forman emulsiones estables si se excede el límite de solubilidad. Por esta razón la concentración de sosa gastada con ácidos nafténicos se controla por debajo de 3 °Be. La recuperación de estos ácidos se hace mediante la acidificación del efluente cáustico hasta un pH de 2,5 aproximadamente y se recupera la fase orgánica formada (Barrios et al., 2005).

1.2.2 Composición de la sosa gastada

Las sosas gastadas se componen químicamente por cuatro parámetros químicos; sosa libre, fenoles totales, mercapturos y sulfuros (Morales Flores, 2014) (ver Anexo 1).

El contenido de sosa libre (sosa que se quedó sin reaccionar después del lavado cáustico) depende de la concentración inicial, tipo de lavado y concentración de sulfuro de sodio y fenolatos, ya que la conversión a estos compuestos tiende a definir el orden de magnitud para el consumo de sosa. Debido a que el contenido de sosa libre es definido de acuerdo al corte y a la naturaleza del tratamiento; puede variar 5 % para endulzamiento, a diferencia de la sosa gastada de las operaciones de lavado preliminar, que representa del 30 al 50 % de algunas descargas (Paulino & Afonso, 2012).

Los compuestos que poseen un grupo hidroxilo unido en forma directa con el anillo bencénico se llaman fenoles, su fórmula general es Ar-OH . El fenol es el nombre específico para el hidroxibenceno y es el nombre general para la familia de compuestos que se derivan de este último. Estos compuestos son de diferentes tipos pero de características similares. Muchos fenoles pesados no volátiles pueden predominar en la sosa gastada, aunque depende del corte y su tratamiento antes del lavado cáustico, no obstante una proporción preponderante de cresoles y xilenoles está presente. La capacidad para formar enlaces fuertes de hidrógeno con las moléculas de agua, confiere a los fenoles una solubilidad moderada en agua (Hawari, Ramadan, Abu-Reesh, & Ouederni, 2015).

El sulfuro de hidrógeno, se encuentra presente en forma de Na_2S en la sosa gastada. Los tioles, denominados comúnmente como mercaptanos, son compuestos que contienen el grupo funcional $-\text{SH}$ e incrementan su volatilidad en proporción inversa a su peso molecular. Los mercaptanos se encuentran presentes en altas concentraciones en gasolina ligera (90 ppm), y en gasolina pesada (300-100 ppm) y en bajas concentraciones en gas de petróleo donde predominan los sulfuros. Los tioles forman enlaces de hidrógeno muy débiles, por ello que los de bajo peso molecular presentan temperaturas de ebullición bajas. Los disulfuros, RSSR, se producen por oxidación moderada de mercaptanos en sosa gastada regenerada por oxidación; son insolubles en soluciones acuosas, pero se solubilizan en productos de petróleo. Los compuestos de azufre en general, y los tioles de bajo peso molecular en especial, se destacan por sus olores desagradables (I.M.P., 2002).

1.2.3 Propiedades físico-químicas de la sosa gastada

La sosa gastada es un residuo peligroso que puede clasificarse como reactivo y altamente corrosivo porque contiene sulfuro y tiene un valor de pH alto, respectivamente. Sus propiedades se pueden observar a continuación (Barrios et al., 2005):

- Apariencia: Líquido viscoso, su color varía de acuerdo al origen (de ámbar a negro).
- Olor: Desagradable fuerte, característico a H₂S y mercaptanos.
- Punto de ebullición: no establecido.

1.3 Selección de tecnologías para el tratamiento de sosas gastadas

Existen diferentes perspectivas para el tratamiento de un flujo de residuos, así como la necesidad de datos y formas de manipularlos para alcanzar la solución final. Ninguna actuación es necesariamente correcta para todos, o la mejor para cualquier situación dada (Benito Moreno, 2012).

La selección de los sistemas de tratamiento debe basarse en cuatro factores:

- Naturaleza del flujo de residuos.
- Objetivo del tratamiento.
- Adecuación técnica de alternativas de tratamiento.
- Consideraciones económicas y energéticas.

Es importante determinar la naturaleza del flujo de residuos por varias razones. Primero para determinar si sus características concuerdan con los requerimientos del flujo de alimentación para varios procesos de tratamiento. En tal sentido, esto puede ser interesante al seleccionar los procesos para su consideración posterior; en sentido contrario, para desechar procesos que no son útiles para el residuo particular a tratar. Otra razón es determinar si el flujo de residuos es compatible con el equipo del proceso. Una tercera, determinaría si los controles de contaminación de aire y agua o el método de recogida de residuos utilizado, puede de hecho crear un flujo que sea más difícil de tratar que el residuo producido originalmente en la operación de fabricación (Suárez Delfino, 2016).

Los flujos resultantes de cualquier proceso de tratamiento dado pueden ser o no aptos como objeto de los siguientes pasos de reutilización o tratamiento. Al evaluar y analizar los procesos de tratamiento que se pueden aplicar a flujos particulares de residuos, generalmente

es necesario en algún momento definir el objeto del tratamiento y las características deseadas de la corriente producida en cada etapa del proceso total.

Existen varias alternativas de tratamiento para componentes en flujos de residuos de diferentes formas físicas. En dependencia del tipo de residuo que se va a tratar en ocasiones se necesitan más de un tratamiento. Desde el punto de vista industrial, las cuestiones económicas son importantes para seleccionar métodos de tratamiento para uso en plantas desde las formas de energía a emplear hasta los costos de operación, teniendo en cuenta el impacto medioambiental (Suárez Delfino, 2016).

1.4 Clasificación de las tecnologías para el tratamiento de sosas gastadas

En la actualidad existe gran variedad de procesos y tecnologías disponibles para el tratamiento de contaminantes presentes en aguas residuales.

- Procesos físicos

Los métodos físicos de tratamiento de aguas residuales se basan en operaciones unitarias de separación en las cuales no se produce una alteración de la estructura química del contaminante, lo que permite la recuperación y en algunos casos la reutilización de los subproductos generados durante el proceso. Este proceso o conjunto de procesos tienen como misión separar por medios físicos las partículas en suspensión que existan en el agua a tratar. Pueden ser procesos de decantación, homogenización, cribado o filtración, coagulación, floculación, precipitación y neutralización (Terán Solíz, 2016).

- Procesos biológicos

Son procesos biológicos empleados para eliminar la materia orgánica biodegradable. Pueden agruparse en procesos aerobios y anaerobios. En estos procesos se utilizan microorganismos para degradar la materia orgánica presente, el agua se hace circular a través de un lecho de arena que contiene un film de microorganismos, estos aprovechan la materia orgánica del efluente como nutrientes y generan subproductos inertes que pueden ser eliminados posteriormente. El principal inconveniente de este método es la fragilidad de los microorganismos y los tiempos de retención del efluente, además se tiene que tener en cuenta que no toda la materia orgánica es biodegradable y por lo tanto una parte permanece sin oxidar (Paredes Silva, 2016; Terán Solíz, 2016).

- Procesos químicos

Son procesos que se utilizan para sustraer los contaminantes que no han sido eliminados en las fases de tratamientos anteriores. Son generalmente tratamientos un poco más caros que el resto debido a que eliminan contaminantes más específicos (Terán Solíz, 2016). Ejemplo de ello son:

1.4.1 Procesos de oxidación directa

Es un proceso químico de tratamiento de flujos residuales industriales, por el cual, mediante una reacción entre reactivo y contaminante se produce una "transferencia electrónica" que origina un cambio sustancial en el comportamiento químico de ambos. Así, un elemento contaminante peligroso en un flujo residual, es transformado en un elemento no peligroso. Se trabaja a presión y temperaturas elevadas (Hervás Ramirez, 1999).

1.4.1.1 Incineración

Consiste en la oxidación térmica completa del residuo en fase gas y a temperatura elevada. Es un método útil únicamente cuando se trata de pequeñas cantidades de aguas con una concentración elevada de contaminantes oxidables. En caso contrario, los costos de operación asociados a la necesidad de utilizar un combustible auxiliar, se vuelven excesivos. Aunque los costes de inmovilizado son elevados, la tecnología está bien establecida. Puede ser una buena elección tecnológica cuando se utiliza en combinación con una operación de separación previa que concentre el contaminante, por ejemplo una ultrafiltración. Aun así, en el tratamiento de efluentes líquidos resulta una técnica costosa además de impopular (Debellefontaine, Chakchouk, Foussard, Tissot, & Striolo, 1996; Fernández Alba et al., 2006).

1.4.1.2 Oxidación con Aire Húmedo

La oxidación con aire húmedo (WAO, por sus siglas en inglés), es una tecnología que involucra la oxidación en fase líquida de compuestos orgánicos disueltos o inorgánicos oxidables usando una fuente gaseosa de oxígeno (aire) a altas temperaturas (200-350 °C) y presiones (70-230 atm), con lo que mucho de los contaminantes pueden ser oxidados. La idea básica del proceso es mejorar el contacto molecular entre el oxígeno y la materia orgánica. Las condiciones de alta temperatura convierte la materia orgánica en dióxido de carbono y agua. La fase líquida es mantenida por una presión alta que incrementa la concentración de

oxígeno disuelto y también la velocidad de oxidación (Kolaczowski, 1999; Mishra, Mahajani, & Joshi, 1995).

Los contaminantes preferiblemente considerados para su tratamiento mediante la tecnología WAO son los derivados fenólicos y nafténicos, compuestos aromáticos clorados, nitrogenados, organofosforados, organoclorados, nitritos y sulfitos (MMAMRM, 2009). Mediante la oxidación húmeda con aire se obtienen elevadas conversiones de los contaminantes orgánicos (> 90 %) y una reducción de la demanda química de oxígeno entre el 60-90 % con tiempos de residencia entre 10 y 120 min (Song, 2011). Rara vez es posible alcanzar la mineralización completa de los efluentes debido a la formación de ácidos carboxílicos, subproductos de la reacción, refractarios al tratamiento de oxidación a las condiciones de presión y temperatura empleadas (Levec & Pintar, 2007; Rodríguez et al., 2009). Puesto que éstos son compuestos biodegradables, una opción interesante es emplear esta tecnología acoplada a un tratamiento biológico posterior.

En la siguiente tabla se pueden observar la clasificación de los procesos de oxidación con aire húmedo, en dependencia de los rangos de temperatura y presión.

Tabla 1.2. Clasificación de los procesos WAO según su rango de temperatura y presión.

Clasificación	Observaciones
WAO – Baja temperatura (110 °C – 150 °C) a (1.97 atm – 10 atm)	No es capaz de degradar eficientemente los contaminantes orgánicos (DQO).
WAO – Media temperatura (200°C - 220°C) a (20 atm - 45 atm)	Es capaz de degradar parcialmente los contaminantes orgánicos (DQO), con efluente biodegradable.
WAO – Alta temperatura (240°C - 260°C) a (45 atm – 100 atm)	Es capaz de degradar completamente los contaminantes orgánicos (DQO).

Fuente. (Maldonado Nievas, 2018)

1.4.1.3 Oxidación Húmeda Catalítica

La oxidación húmeda catalítica (CWAO, por sus siglas en inglés), es un proceso de tratamiento de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en forma disuelta o en suspensión en el efluente líquido. La oxidación ocurre en la fase líquida a altas temperaturas (127-300 °C) y presiones (5 -20 atm) con uso de oxígeno puro o aire (Kolaczowski, Beltran, Mclurgh, & Rivas, 1997). Es típicamente aplicable para tratamiento de efluentes acuosos los cuales son muy diluidos para ser incinerados, y muy concentrados para ser aplicado un tratamiento biológico (Santiago, de Sousa, Benachour, & Rojas, 2011).

La incorporación de catalizadores mejora el proceso de oxidación permitiendo el empleo de temperaturas y presiones más moderadas (70-200 °C y 5-50 atm) en función del catalizador), y reduciendo los tiempos de residencia (Luck, 1999). Con la presencia de un catalizador, no sólo se incrementa el grado de conversión de los contaminantes en el tratamiento de mezclas complejas y se mejora el balance económico del proceso, sino que también conduce a que el proceso de oxidación transcurra a través de determinados mecanismos de reacción, permitiendo controlar los compuestos intermedios de reacción que se forman. La eficacia del proceso en cuanto a la reducción de DQO puede oscilar entre el 75% y el 99% (Vallet Sánchez, 2013).

Los catalizadores utilizados en los procesos de oxidación húmeda presentan una pérdida de actividad en el decurso de la deposición de compuestos poliméricos en la superficie de los puntos activos teniendo que desarrollar nuevos catalizadores así como otros elementos que puedan actuar conjuntamente como promotores y minimicen el proceso de desactivación. El uso de soportes catalizadores proporciona grandes áreas superficiales con poca cantidad de material activo y es económicamente viable teniendo en vista el coste de los metales (plata, oro, níquel, rodio, platino, paladio, etc.) utilizados en las reacciones industriales (Santiago et al., 2011).

1.4.1.4 Oxidación Húmeda Supercrítica

La oxidación húmeda supercrítica (SWAO, por sus siglas en inglés) se basa en la oxidación de los contaminantes orgánicos en las condiciones supercríticas del agua (374 °C y 221 atm) o por encima de éstas, usualmente alrededor de 650 °C y 246,7 atm (Yu & Savage, 2000)(ver Fig. 1.1). El proceso resulta económicamente competitivo para el tratamiento de aguas con

concentraciones de materia orgánica elevadas, favoreciendo la autosostenibilidad térmica de la reacción. Se aplica a contaminantes con baja biodegradabilidad y/o elevada toxicidad. Los principales inconvenientes son la precipitación de los sólidos inorgánicos como sales que pueden dar lugar a importantes problemas de corrosión y los elevados costes de inversión y operación derivados de trabajar a alta presión y temperatura (García Figueruelo, 2016).

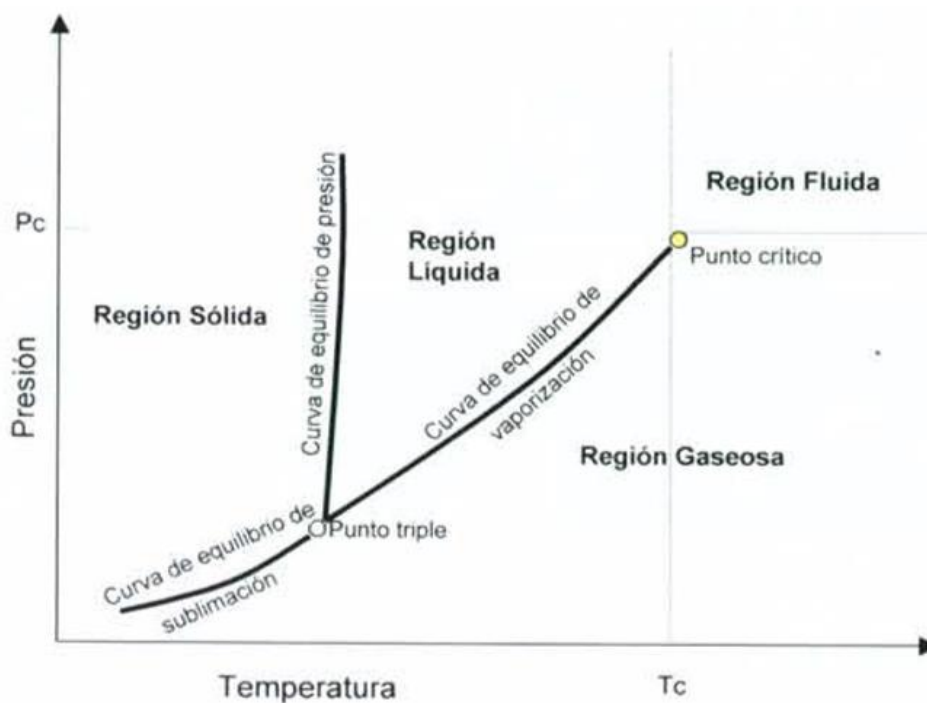


Figura 1.1 Diagrama de fases. **Fuente.** (Hervás Ramirez, 1999)

Se trata de un proceso monofásico en los que los tiempos de residencia son siempre inferiores a un minuto y la conversión de la carga orgánica total supera el 99%. (Vallet Sánchez, 2013).

1.4.2 Procesos de oxidación avanzada

Los procesos de oxidación avanzada (POA) tienen la capacidad de oxidar una gran variedad de contaminantes, pudiendo llegar a la mineralización si el proceso se prolonga lo suficiente o quedándose en estados de oxidación intermedios que permitan un acoplamiento con otros métodos de depuración como pueden ser los procesos biológicos (Mohajerani, Mehrvar, & Ein Mozaffari, 2009).

Los POA se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes, que involucran la generación y uso de especies poderosas transitorias, principalmente el radical hidroxilo ($\text{OH}\cdot$) (Paredes Silva, 2016).

Este radical posee alta efectividad para la oxidación de materia orgánica en condiciones suaves de presión y temperatura, hasta la mineralización completa de estos contaminantes (Villegas & Serna, 2005). Debido a la altísima reactividad de estas especies es posible eliminar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos logrando así una reducción de DQO, COT y toxicidad en las aguas residuales tratadas (Castañeda Jiménez, 2014). Además la generación de radicales se realiza a partir de oxígeno, agua oxigenada y catalizadores soportados, por lo que los subproductos de reacción son únicamente agua y dióxido de carbono (Perathoner & Centi, 2005).

Los POA emplean reactivos caros, como el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o el ozono (O_3), o consumen grandes cantidades de energía (UV, entre otras). Se ha demostrado que cuando se combinan con otros procesos, tales como adsorción o procesos biológicos alcanzan, su potencial en cuanto a eficiencia económica por el ahorro en productos químicos y/o energía (Gernjak, Fuerhacker, Fernández, Blanco, & Malato, 2006; Sarria, 2005).

El interés de estos procesos puede estar en utilizarlos como pre-tratamiento de las aguas residuales antes de que éstas sean conducidas a las plantas de tratamientos convencionales o para la degradación de componentes no-biodegradables (Scott & Ollis, 1995), pero también presentan ventajas y desventaja que se tienen que tomar en cuenta a la hora de seleccionar el tipo de proceso a utilizar y que se describen a continuación (De Paiva Telemaco, 2008; Monge, Silva, & Bengoa, 2018; Paredes Silva, 2016; Vermilyea & Voelker, 2009):

Ventajas

- No sólo cambian de fase al contaminante (como ocurre en el arrastre con aire o en el tratamiento con carbón activado), sino que también lo transforman químicamente.
- Generalmente se consigue la mineralización completa (destrucción) del contaminante. En cambio, las tecnologías convencionales, que no emplean especies muy fuertemente oxidantes, no alcanzan a oxidar completamente la materia orgánica.
- Usualmente no generan lodos que a su vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición.
- Son muy útiles para contaminantes refractarios que resisten otros métodos de tratamiento, principalmente el biológico.
- Sirven para tratar contaminantes a muy baja concentración (por ejemplo, ppb).

- No se forman subproductos de reacción, o se forman en baja concentración.
- Son ideales para disminuir la concentración de compuestos formados por pretratamientos alternativos, como la desinfección.
- Eliminan efectos sobre la salud de desinfectantes y oxidantes residuales como el cloro.
- Mejoran la calidad de las aguas para su posterior reutilización.

Desventajas

- Elevado coste por el uso de reactivos caros.
- El uso de estos reactivos complica la logística de mantener su suministro y almacenaje.

1.4.2.1 Fotólisis de agua en ultravioleta de vacío

Su principio radica en el uso de la irradiación de las longitudes de onda menores de 190 nm y usa habitualmente lámparas de Xe ($\lambda = 172$ nm) (Castañeda Jiménez, 2014) junto el suministro constante de oxígeno y cuarzo para conseguir remociones altas (Hernández Rodríguez, 2013). La excitación bajo estas longitudes de onda conduce, en la mayoría de los casos, a la ruptura homolítica de uniones químicas, y puede producir la degradación de materia orgánica en fases condensadas y gaseosas. Sin embargo, el uso más importante que se le da es en la fotólisis del agua, la cual produce radicales hidroxilo y átomos de hidrógeno con rendimientos cuánticos dependientes de la longitud de onda de irradiación (Doménech et al, 2001).

Los oxidantes ($2\text{HO}\bullet$, $2\text{O}\bullet$, $\text{HO}\bullet$) y reductores ($\text{H}\bullet$, $\bullet 2\text{HO}\bullet$, $2\text{O}\bullet$, ac e^-) pueden generar simultáneamente oxidaciones y reducciones. Esta técnica es usada para la degradación de contaminantes en aguas y en corrientes de aire con alto contenido de humedad, y para el tratamiento de compuestos difíciles de oxidar (Ripoll, 2008). El proceso posee alta eficiencia por la intensidad de la iluminación y el espectro eficaz de absorción del agua a las longitudes de onda usadas. Por otra parte, no es necesario agregar agentes químicos y resulta un método competitivo y simple. (Chica Martínez, Galvis Caballero, & Madrid Acevedo, 2007).

1.4.2.2 Ozonización

La ozonización es ampliamente utilizada en el tratamiento de las aguas, tanto potables como residuales. Permite la eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos, reduciéndose el

TOC, olor, color, sabor y turbidez de las aguas, así como compuestos refractarios (sustancias tóxicas y compuestos farmacéuticos) (Rodríguez Peña & Barrera Díaz, 2020).

Aunque es necesaria su generación “in situ” (mediante “descargas eléctricas silenciosas”) y su coste inicial es alto, es un potente desinfectante debido a su alta reactividad y poder de reducción (Remtavares, 2008).

El ozono en solución acuosa puede reaccionar con la mayoría de contaminantes que están en las aguas residuales industriales de dos diferentes maneras:

- Por reacción directa del ozono molecular.
- Por reacción de las especies formadas por la descomposición del ozono en el agua. (radicales libres) (Forero, Ortiz, & Ríos, 2005).

La ozonización se puede efectuar de forma no catalítica o catalítica (Longman & Anne, 1997). En el primer caso, la ozonización se realiza en medio alcalino para aumentar la velocidad de descomposición del ozono, incrementando así la velocidad de generación de radicales hidroxilo. La generación de radicales hidroxilo puede ser aumentada con la adición de peróxido de hidrógeno ampliando la concentración de los mismos en el agua. En el segundo caso, la actividad catalítica está directamente relacionada con la capacidad de descomposición de ozono disuelto y la consiguiente generación de radicales hidroxilo, aunque el mecanismo implicado en la ozonización catalítica es aún motivo de discusión (Alonso, 2008). Los principales catalizadores que se utilizan son los óxidos de metales de transición (manganeso, titanio, aluminio), metales u óxidos soportados (cobre u óxido de titanio sobre alúmina), carbón activo (GAC) y sistemas mesoporosos, como los silicatos MCM (Mobile Composition of Matter) o SBA (Santa Bárbara Acids) (Castañeda Jiménez, 2014).

La acción del ozono es conveniente para el tratamiento de especies químicas que contienen sitios nucleofílicos caracterizados por la presencia del oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo (Lovato, 2010). Debido a la acción del ozono, sustancias como aminas, pesticidas y especies aromáticas pueden ser transformadas y llevadas a un estado en el cual su biodegradabilidad puede realizarse fácilmente (Guillard, Puzenat, Lachheb, Houas, & Herrmann, 2005; Torres, Sarria, Torres, Péringer, & Pulgarín, 2003).

Esta tecnología presenta ventajas y desventajas tales como (Barrios et al., 2005):

Ventajas

- Facilidad de producción de ozono desde aire u oxígeno por descargas eléctricas.
- Facilidad de reacción con compuestos orgánicos e inorgánicos debido a su alta reactividad y potencial de reducción.
- El ozono oxida hierro, manganeso y sulfuros.
- Es uno de los desinfectantes químicos más eficientes, ya que requiere un tiempo de contacto pequeño.
- Es más efectivo que cloro, cloroaminas y dióxido de cloro para la inactivación de virus, *Cryptosporidium* y *Giardia*.

Desventajas

- El ozono es altamente corrosivo y tóxico.
- El coste inicial del equipamiento es alto, y los generadores requieren mucha energía.
- La vida media del ozono en el sistema de distribución es de 25 minutos a temperatura ambiente, con lo que la ozonización no asegura la limpieza del agua potable, siendo necesario añadir cloro.
- Se forman productos por desinfección (DBPs, por sus siglas en inglés) en presencia de bromo, aldehídos, cetonas, etc.
- Son necesarios filtros activados para la eliminación de carbono orgánico biodegradable.

1.4.2.3 Procesos Fenton

El proceso de oxidación Fenton fue descrito por primera vez en 1894 por Henry J. Fenton, cuando descubrió que el peróxido de hidrógeno podía activarse con iones ferrosos para oxidar ácido tartárico (Pignatello, Oliveros, & MacKay, 2006). Este proceso consiste en la adición de sales de hierro en presencia de H_2O_2 , en medio ácido, para la formación de radicales $OH^\bullet$. A la combinación de H_2O_2 y sales de hierro se denomina reactivo Fenton (Ghosh, Samanta, & Ray, 2010; Neyens & Baeyens, 2003). Es uno de los más económicos y efectivos (Aliaga Simorte, 2010).

Además de formarse radicales $OH^\bullet$, se generan radicales perhidroxilo ($HO_2^\bullet$), los cuales inician una reacción de oxidación en cadena para eliminar la materia oxidable (Doménech,

Wilson, Jardim, & Litter, 2010). Los principales mecanismos de reacción que se llevan a cabo con estos últimos son abstracción de hidrógeno, adición a la estructura del contaminante o transferencia de carga (Ghosh et al., 2010).

El radical libre hidroxilo generado como un producto intermedio de la serie de reacciones es un oxidante muy fuerte y no selectivo para un amplio rango de compuestos orgánicos. La magnitud de la constante de segundo orden para las reacciones entre $\text{OH}\cdot$ y los compuestos orgánicos, generalmente se ubica en un intervalo de $10^9 - 10^{11} \text{ m}^{-1} \text{ seg}^{-1}$, valores que indican un intervalo instantáneo de oxidación. Además, uno de los productos finales de descomposición es el oxígeno, que podría soportar la actividad microbiana aeróbica (Ravikumar & Gurol, 1994). El proceso de oxidación Fenton se lleva a cabo en cinco etapas que son: ajuste de pH, oxidación, reducción, neutralización, coagulación y precipitación, por lo que las sustancias orgánicas son removidas en dos etapas, oxidación y coagulación (Whan & Kyung-Yub, 2000).

Diversos autores coinciden en que el rendimiento del proceso Fenton depende, entre otros factores, de la concentración del agente oxidante y catalítico, temperatura, pH y tiempo de reacción (Ghosh et al., 2010; Neyens & Baeyens, 2003; Pontes, Moraes, Machulek, & Pinto, 2010). Asimismo, la eficiencia de este proceso está relacionada con la naturaleza del contaminante a degradar y con la presencia de otros compuestos orgánicos e inorgánicos (Kavitha & Palanivelu, 2004; Pignatello et al., 2006).

El proceso Fenton ha resultado efectivo para degradar compuestos alifáticos y aromáticos clorados, bifenilos policlorados, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno, fenciclidina, fenoles, fenoles clorados, octacloro-p-dioxina y formaldehído. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por este reactivo, entre ellos la acetona, el ácido acético, el ácido oxálico, y parafinas (Blanco Jurado, 2009; Litter, 2005). A continuación se mencionan algunas de sus ventajas y desventajas:

Ventajas

- Gran aplicabilidad. Se ha empleado con éxito en la degradación de contaminantes presentes en efluentes petroquímicos y puede ser utilizado para el tratamiento de fangos y suelos contaminados (Neyens & Baeyens, 2003; Pignatello et al., 2006).

- Los reactivos utilizados son abundantes, comercialmente asequibles y de fácil manejo (Bautista, Mohedano, Gilarranz, Casas, & Rodríguez, 2007; Dopar, Kusic, & Koprivanac, 2011; Levchuk, Bhatnagar, & Sillanpää, 2014).
- No existen limitaciones en la transferencia de masa (Quici & Litter, 2010) y los reactores utilizados son sencillos de operar (Rubio-Clemente, Torres-Palma, & Peñuela, 2014).
- No precisa de fuente de energía para producir radicales $\text{OH}\cdot$ y las reacciones de oxidación pueden llevarse a cabo en condiciones de presión y temperatura ambiente (Bautista et al., 2007; Levchuk et al., 2014).

Desventajas

- En ocasiones, no se consigue la mineralización completa del contaminante (Burbano, Dionysiou, & Suidan, 2008; Maciel, Sant'Anna, & Dezotti, 2004). El hierro y H_2O_2 residual pueden contaminar el medio receptor (Babuponnusami & Muthukumar, 2014; Levchuk et al., 2014).
- Requiere de un ajuste de pH antes y después del tratamiento, así como de un tratamiento posterior para eliminar el hierro residual en el efluente (Bautista et al., 2007; Levchuk et al., 2014).
- Formación de complejos de hierro estables (Dopar et al., 2011).

1.4.2.4 Oxidación electroquímica

Las reacciones electroquímicas son las de reducción oxidación conocidas como redox, se basan en transferencia de electrones entre un conjunto de especies químicas, en las cuales se presentará una especie oxidante y una reductora, que a su vez alcanzan una forma reducida y una forma oxidada respectivamente (Gillpavas, 2008).

El proceso de oxidación electroquímica, se lleva a cabo cuando se aplica una corriente con intensidad en el rango de 2 a 20 A a dos electrodos adecuados inmersos en agua. En la parte del ánodo se lleva a cabo una oxidación que permite la producción del radical hidroxilo. El radical hidroxilo a su vez puede interactuar con el metal del electrodo para formar un óxido superior a partir del cual se puede liberar el oxígeno para interactuar con las sustancias oxidables. El oxígeno presente en el medio puede reaccionar con los productos de la reacción de disociación del agua para formar el peróxido de hidrógeno (Apolinar Cortés, 2009).

La aplicación de la electroquímica al tratamiento de efluentes contaminados con compuestos orgánicos permite reducirlos, transformarlos o eliminarlos (Chen, Gao, & Chen, 2005). Mediante la selección adecuada de los electrodos y del electrolito, se generan durante el proceso electroquímico, oxi-radicales con un poder oxidante superior al de cualquier sustancia química oxidante convencional, los cuales dan lugar a la oxidación de la materia orgánica, dando como productos CO_2 y H_2O (Oturán & Brillas, 2007; Patiño, Arroyave, & Marín, 2011).

La oxidación electroquímica tiene como ventajas y desventajas las siguientes (Abreu Cuadra, Perozo Cuicas, Martínez Bracho, & Moran Guillén, 2016; Fernández Oreja, 2010):

Ventajas

- Mejoran la eficacia de los procesos.
- Evitan o reducen la necesidad de reactivos.
- Se pueden tratar residuales muy tóxicos.
- Opera a temperatura y presión atmosférica.
- Es ambientalmente amigable debido a que sólo emplea energía, cuyo consumo dependerá de la concentración del contaminante a degradar.

Desventajas

- Duración de los electrodos.
- Coste elevado debido a la energía.

1.4.2.5 Ultrasonido

El ultrasonido es un PAO que se encuentra en la actualidad en pleno desarrollo y en el cual el mecanismo responsable de la degradación de los contaminantes es la cavitación acústica. Este método de tratamiento ha sido aplicado para la remoción de fármacos, pesticidas y herbicidas, colorantes y otros compuestos persistentes como surfactantes, hidrocarburos aromáticos y clorados (González Labrada et al., 2010).

Recientemente se ha descrito el uso de ultrasonidos como fuente de energía para la degradación de compuestos orgánicos en medio acuoso. Se generan burbujas de cavitación que crecen durante los ciclos de compresión-descompresión hasta alcanzar un tamaño crítico desde el cual implotan transformando la energía en calor.

En el interior de las burbujas de cavitación, las condiciones de temperatura y presión pueden alcanzar los 5000 °C y 987 atm, condiciones en las cuales incluso las moléculas de agua se descomponen homolíticamente generando radicales $\text{HO}\cdot$ y $\text{H}\cdot$.

Los radicales formados pueden recombinarse de la misma forma o reaccionar con sustancias presentes en el medio de reacción originando su degradación en el caso de tratarse de moléculas orgánicas complejas. La eficacia de los ultrasonidos es mayor cuanto más elevada sea su frecuencia. En cualquier caso, los radicales pueden escapar de las burbujas de cavitación difundiendo hacia el seno de la fase y favoreciendo la extensión de la oxidación. Obviamente, la generación de radicales se facilita si en el medio existen moléculas que se rompan con facilidad tales como ozono o peróxido de hidrógeno, que por otro lado son los precursores habituales de radicales hidroxilo en los procesos avanzados de oxidación. Sin embargo, la generación de ultrasonidos es costosa y el método está aún en sus primeas fases de desarrollo lejos de una posible aplicación comercial (Fernández Oreja, 2010). Este proceso presenta ventajas y desventajas como (González Labrada et al., 2010):

Ventajas

- Uso de temperaturas y presiones ambientales.
- No hay adición de agentes químicos oxidantes al medio.

Desventajas

- La ineficiencia energética de la cavitación que necesita de grandes cantidades de energía a la entrada del sistema.

1.4.2.6 Oxidación húmeda con H_2O_2

El proceso de Oxidación Húmeda con Peróxidos (WPO) ha sido desarrollado por la empresa FMC Foret, S.A. En este proceso se emplea el peróxido de hidrógeno como oxidante en vez de un gas (oxígeno o aire), eliminando las limitaciones de transferencia de materia. Este proceso es una adaptación del clásico proceso Fenton, pero emplea temperaturas y presiones de 100 °C y 5 bar, respectivamente, con eficacias de oxidación superiores al 95 % (Fernández Oreja, 2010). En la oxidación puede realizarse una degradación total o parcial, de los componentes de la Sosa Gastada dependiendo de la dosificación de peróxido de hidrógeno (Cuero Díaz, 2017).

En la oxidación del sulfuro de sodio, en teoría, el peróxido de hidrógeno reacciona kilo a kilo con él, sin embargo, como consecuencia de que los efluentes industriales generalmente contienen otras materias con las cuales puede reaccionar el peróxido de hidrógeno, puede ser necesario adicionar dos o tres veces la cantidad prevista teóricamente (Cuero Díaz, 2017).

Bajo condiciones alcalinas los productos resultantes son agua y sulfato, los cuales son relativamente inofensivos y no presentan demanda de oxígeno en tratamientos posteriores. De la misma manera ocurre al reaccionar el peróxido con el hidrógeno sulfuro de sodio.

La ecuación es:



En la oxidación de los mercaptanos, un simple tratamiento con peróxido de hidrógeno sin usar catalizador los oxida prácticamente a todos excepto al metilmercaptano. La reacción se efectúa rápidamente, produciéndose unas capas aceitosas de disulfuros insolubles que pueden ser separados fácilmente o ser oxidados de nuevo con peróxido de hidrógeno.

La ecuación es:

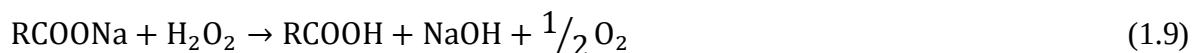


Por otro lado, el peróxido de hidrógeno oxida a los fenoles en una amplia gama de temperaturas y concentraciones. La reacción inicial produce hidroquinona y catecol; continuando la reacción vuelven a ser oxidados a quinonas, más tarde a ácido carboxílico y finalmente a dióxido de carbono.

La reacción es:



La oxidación del naftenato de sodio frente al peróxido ocurre mediante la reacción:



Otros compuestos de azufre tratables mediante peróxido de hidrógeno son los siguientes: sulfitos, bisulfitos, tiosulfatos, dióxidos de azufre, sulfuros, polisulfuros, sulfuros de dialquilo, disulfuros de dialquilo, ditionatos, politionatos, hidrosulfitos (Cuero Díaz, 2017).

Cuando el peróxido de hidrógeno es expuesto a cierta radiación de luz ultravioleta, la molécula se descompone en dos radicales hidroxilo. Los radicales $\text{OH}\cdot$ producidos, tienen la posibilidad de continuar reaccionando con el H_2O_2 y formar el radical $\text{HO}_2\cdot$, lo cual representa una disminución en el poder oxidante. El radical perhidroxilo puede continuar reaccionando con el H_2O_2 y con el radical $\text{OH}\cdot$ generando la desactivación de los radicales por la producción de H_2O y O_2 . El ciclo de reacciones que se muestra, indica que es necesario controlar la reacción de radicalización para no perder la energía UV suministrada y no consumir exceso de H_2O_2 . (Bhenajaday & Modirshahla, 2006; Doménech et al., 2010).

Producción de radicales por medio de H_2O_2 /UV (Apolinar Cortés, 2009)



1.5 Propiedades físico - químicas y características del peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, también conocido como agua oxigenada, es un compuesto químico con características de un líquido altamente polar (Guerrero Prieto & Galeano Caraballo, 2017), fuertemente enlazado con el hidrógeno tal como el agua, que por lo general se presenta como un líquido ligeramente más viscoso que esta (Toapanta Vargas, 2018). Es conocido por ser un poderoso oxidante de mayor versatilidad que el cloro, dióxido de cloro y permanganato de potasio (Abelló Pascual, 1954). La tabla 1.3 resume sus propiedades.

Es capaz de oxidar numeroso compuestos como el sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, aminas y aldehídos. Puede oxidar el cloro residual y compuestos de azufre reducido, cianuros, NO_x / SO_x , nitritos, hidrazina (Venkatesan & Santhanalakshmi, 2012).

El peróxido de hidrógeno es una molécula muy reactiva, la cual al descomponerse forma agua líquida y oxígeno molecular en forma gaseosa, el cual oxida las moléculas orgánicas (Dickerson, Gálvez Flores, López López, & Iranzo Rubio, 1992).

Tiene la propiedad excepcional de no dejar residuos después de cumplida su misión y de descomponerse espontáneamente el que pueda haberse empleado en exceso, ya que el agua

y el oxígeno que resultan de su reducción y descomposición son componentes normales del ambiente, inocuos e inofensivos (Abelló Pascual, 1954).

Tabla 1.3. Propiedades físicas y químicas del peróxido de hidrógeno.

Propiedad	Valor	Unidad
Peso molecular	34,0	g/mol
Punto de ebullición a 0,001 atm	107	°C
Punto de fusión	-26	°C
Presión de vapor a 20 °C	0,018	atm
Densidad de vapor (Aire =1)	1,0	g/cm ³
Densidad relativa a 20 °C	1,11	g/cm ³
pH a 20 °C	2 - 4	
Solubilidad en agua	20	°C
Viscosidad a 20 °C	1,25	cP
Coefficiente de reparto n-octanol/agua	-1,57	Log Pow
Temperatura de descomposición	60	°C
Tensión superficial a 20 °C	75,6	mN/m

Fuente. (Guerrero Prieto & Galeano Caraballo, 2017)

A temperatura ambiente (Toapanta Vargas, 2018)

- Aspecto: líquido incoloro.
- Olor y sabor: penetrante e incluso desagradable y sabor amargo.
- Potencial: 1,78 eV.

1.5.1 Usos del peróxido de hidrógeno

Es utilizado ampliamente en la industria como antiséptico y bactericida, debido a su alta solubilidad en el agua y a su estabilidad térmica, facilitando procesos de tratamiento como en la potabilización del agua al eliminar compuestos de origen orgánico productores de trihalometanos (Guerrero Prieto & Galeano Caraballo, 2017) De igual manera, el peróxido

de hidrógeno es un compuesto binario, generando inestabilidad en las moléculas, siendo fuente efectiva de radicales hidroxilo que son los encargados de la disociación sin que ocurran problemas como la transferencia de masa asociado con gases (Cassidy, Srivastava, Dombrowski, & Lingle, 2015).

1.5.2 Riesgos en el manejo del peróxido de hidrógeno

La ingestión *per os* no es peligrosa más que en dosis muy elevadas o cuando tiene una concentración elevada. Sobre la piel el peróxido de hidrógeno, a concentraciones superiores de 25-30 por 100, produce escozor y manchas blancas que desaparecen rápidamente sin dejar señal ni malestar. Las disoluciones más concentradas son más peligrosas, sobre todo cuando actúan sobre los ojos, en todos es todos estos casos, es aconsejable un lavado con agua, inmediato y abundante, de las partes atacadas y evitar los accidentes graves empleando gafas de protección bien ajustadas. En la tabla 1.4 se resumen el efecto negativo del H₂O₂ a la salud humana. No es combustible, pero podría contribuir a la combustión de otras sustancias y causar reacciones violentas y algunas veces explosivas. Puede ser fatal si se ingiere (Abelló Pascual, 1954).

Tabla 1.4. Efectos sobre la salud del peróxido de hidrógeno.

	Efecto
Inhalación	En caso de exposición repetida o prolongada: riesgo de dolor de garganta, sangrado nasal, bronquitis crónica.
Contacto con los ojos	Irritación ocular severa, ojos llorosos y rojos e inflamación de los párpados. Riesgo de lesiones oculares serias o permanentes.
Contacto con la piel	Irritación y coloración blanca temporaria del área de contacto. Riesgo de quemaduras.
Ingestión por la piel	Palidez y cianosis de la cara. Irritación severa, riesgo de quemaduras y perforación del tracto gastrointestinal acompañado por choque. Excesiva producción de fluidos en la boca y nariz, con riesgo de asfixia. Riesgo de edema de garganta y asfixia. Hinchazón del estómago, eructos. Náuseas y vómito (sanguinolento). Tos. Riesgo de neumonía química por la inhalación del producto.

Fuente. (Cuero Díaz, 2017)

La oxidación con peróxido de hidrógeno posee las siguientes ventajas y desventajas (Martínez Cuerda, Prehn Junquera, & Romero García, 2009):

Ventajas

- Es finalista, no genera olores ni emisiones potencialmente nocivas (COV, color en el efluente, etc.) y es rápido.
- No deja residuo líquido y genera muy poco lodo (que, además, no es tóxico).
- Bajo coste de explotación frente a otros procesos oxidantes.
- Posibilidad de uso en efluentes donde otros procesos oxidantes no pueden ser considerados.
- Llega más allá que los procesos biológicos, los fisicoquímicos y otros procesos oxidantes (cloro, ozono, bióxido de cloro, oxígeno) que se encuentran con compuestos refractarios a ellos. Trata todo lo que sea orgánico, sin especificidad.
- Fácil montaje y manejo. Facilidad de puesta en marcha.
- Reducida ocupación de espacio y concepción modular que lo adapta a cualquier espacio teniendo la posibilidad de instalar plantas móviles.
- Adaptabilidad a las condiciones de trabajo (en continuo o *batch*) y al grado de depuración que se necesite en cada momento, es decir, gran adaptabilidad frente a cambios en el caudal y la composición del efluente entrante y necesidades de la calidad del efluente saliente. Además, se puede instalar como tratamiento previo o posterior a otros ya existentes (oxidación biológica, fisicoquímico, etc.), tratamiento de un efluente parcial o como tratamiento único.
- Sencillez conceptual, facilidad de manejo, fiabilidad y eficacia. Ahorro en personal por su alta automatización.
- Inversiones menores respecto a otros sistemas (sólo una parte del coste de una planta de tratamiento biológico) o para procesos similares por la menor temperatura y presión que emplea frente a los otros sistemas de oxidación avanzada.
- Gran seguridad intrínseca por la baja temperatura y presión de trabajo.

Desventajas

- Este tipo de tratamiento directo de las sosas gastadas sólo puede ser aplicado al tipo de sosas sulfurosas, o como un postratamiento.
- Es necesario tomar las debidas precauciones en el manejo del agua oxigenada.

1.6 Fundamentos teóricos para la evaluación económica

Cada vez que nace un proyecto para satisfacer una determinada necesidad, ya sea intentando introducir un nuevo producto o servicio al mercado, solucionar problemas en las industrias como es el caso de ampliar la capacidad de producción o mejorar los sistemas de comercialización o de tratamiento de los residuales, las ciencias económicas presentan una gran variedad de metodologías muy precisas para realizar una evaluación económica en la etapa de formulación de proyectos, permitiendo obtener un sustento analítico que orienten las decisiones sobre la asignación de los recursos disponibles y lograr con ellos los mayores impactos o beneficios en una determinada población objetivo. De esta manera los inversionistas, dentro de los recursos que posean podrán seleccionar e implementar en aquel proyecto que genere los mayores márgenes de rentabilidad, dentro de los riesgos que ellos consideren razonables asumir (Ripoll Novales, 2004).

El objeto de la evaluación económica es informar decisiones sobre cuál es el mejor uso de los recursos limitados disponibles (Parera, 2009). A través del estudio de la factibilidad económica se pretende definir, si es recomendable la implementación y posterior operación de un proyecto. Los componentes típicos que lo conforman son (Sabina Delgado, 2016):

- Análisis técnico.

Tiene como objetivos suministrar información que permita cuantificar el monto de las inversiones y el costo de las operaciones requeridas a través de un estimado de costos. Se tiene en cuenta la capacidad de la planta y el programa de producción y ventas.

- Análisis financiero.

A través del análisis financiero según los lineamientos de (PDVSA, 2015) se puede ordenar y sistematizar la información de carácter monetario que proporcionan los componentes anteriores para determinar su rentabilidad en correspondencia con el período establecido para realizar la evaluación económica.

El 76 % de los autores coinciden con que las principales técnicas para realizar una evaluación económica a proyectos son: el valor presente neto (VPN), la tasa interna de retorno (TIR), la relación beneficio - costo (RBC) y el período de recuperación de la inversión (PRI) (Ospina Tello & Lenis Mejía, 2016).

Se entiende por valor presente neto a la suma actualizada al presente de todos los beneficios, costos e inversiones del proyecto. A efectos prácticos, es la suma actualizada de los flujos netos de cada período. El valor presente neto es el más conocido y el más aceptado. Mide la rentabilidad del proyecto en términos monetarios que exceden la rentabilidad deseada después de recuperar toda la inversión (Córdoba Padilla, 2007).

Se define la tasa interna de retorno como la tasa de descuento intertemporal a la cual los ingresos netos del proyecto apenas cubren los costos de inversión, de operación y de rentabilidad sacrificadas. Es la tasa de interés que, utilizada en el cálculo del VPN, hace que el valor presente neto del proyecto sea igual a cero. En otras palabras, indica la tasa de interés de oportunidad para la cual el proyecto apenas será aceptable (Mendez, 2008).

La relación costo - beneficio consiste en comparar todos los costos (de inversión, operación y mantenimiento) con todos los beneficios generados por el proyecto, con el objeto de decidir sobre la conveniencia de su realización desde el punto de vista de economía y la sociedad. El análisis costo beneficio representa una herramienta de apoyo a la toma de decisiones en la asignación eficiente de recursos escasos (Roche, 2013).

El PRI es el tercer criterio más usado para evaluar un proyecto y tiene por objeto medir en cuanto tiempo se recupera la inversión, incluyendo el costo de capital involucrado (Sapag Chain, 2011). Se suman los flujos futuros de efectivo de cada año hasta que el costo inicial del proyecto de capital quede por lo menos cubierto (Córdoba Padilla, 2007).

Conclusiones parciales del Capítulo I

1. La sosa gastada es considerada un residuo peligroso que se clasifica como reactivo altamente corrosivo y con alto valor de pH. Su generación depende del tamaño y tipos de procesos de la refinería.
2. Existen diferentes tecnologías para el tratamiento de la sosa gastada; sin embargo, la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno reporta características técnicas que permiten reducir la carga contaminante del efluente o recuperación del NaOH por lo que ha sido seleccionada para el presente estudio.
3. La evaluación económica permite la toma de decisiones respecto a la propuesta de tecnología de tratamiento y la demostración de su viabilidad para proceder a la inversión.

CAPÍTULO II



CAPÍTULO II: METODOLOGÍA PARA LA EVALUACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE OXIDACIÓN CON H_2O_2

En este capítulo se dan a conocer las unidades que generan sosas gastadas en la refinería de Cienfuegos. Se describe la propuesta de tecnología para el tratamiento y se presentan las metodologías para llevar a cabo los balances de materiales, el dimensionamiento de los equipos y la evaluación económica. En la figura 2.1 se muestra la metodología a seguir en esta investigación.

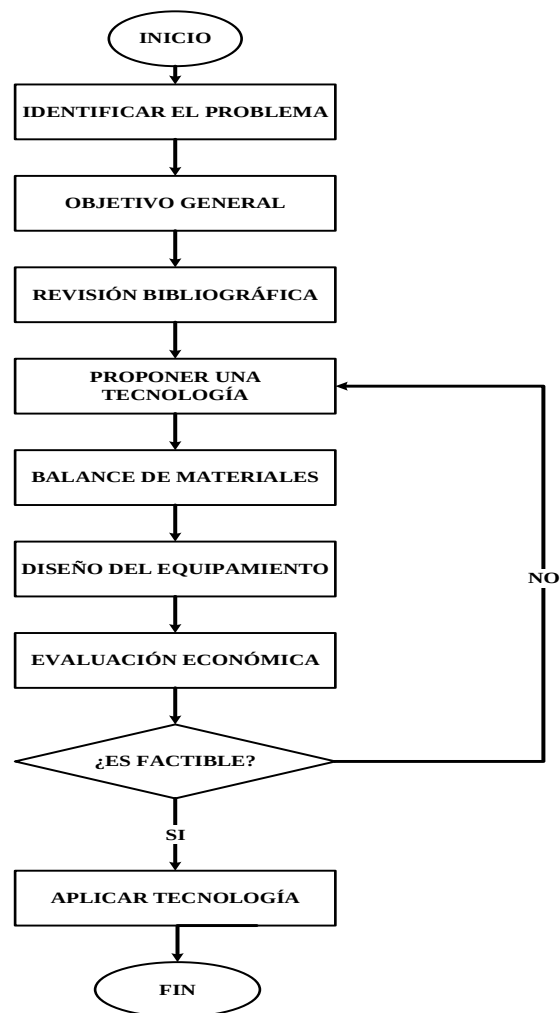


Figura 2.1. Diagrama heurístico. **Fuente.** Elaboración propia

2.1 Procedencia del efluente cáustico

La sosa agotada actualmente proviene de varias unidades de proceso:

- Sosa Gastada Sulfhídrica procedente desde la Sección 400 (Endulzamiento del GLP saturado de destilación).
- Sosa Gastada Nafténica procedente de la sección 301 (Endulzamiento del Kero-Merox).

2.1.1 Sección 400 (Endulzamiento del GLP saturado de destilación)

Proveniente de la sección 100, la fracción PIE - 70°C inestable y la nafta liviana inestable de la sección 200 son alimentadas a la torre T-401 con el objetivo de fraccionar los gases para obtener Gas Licuado del Petróleo (GLP). Por el tope de la torre salen los gases hasta los enfriadores por aire y de allí al tambor de reflujo D-401, desde este tambor se alimenta el reflujo para mantener la temperatura del tope y el exceso se envía como GLP al patio de tanques.

Por el fondo de la torre sale el PIE-70 °C estable para formar la gasolina en el nudo de mezcla. Se debe señalar que antes de entrar a la torre T-401 la alimentación es tratada con una solución de sosa cáustica al 10 % de concentración para eliminar de este el contenido de mercaptanos y otros compuestos indeseables. Aquí se origina gran cantidad de efluentes alcalinos. Finalmente una vez agotada esa sosa es enviada a PTR para su tratamiento posterior. Después de la puesta en marcha de la Fase I del Proyecto de Expansión esa sosa agotada será enviada a la unidad de tratamiento cáustico gastado.

2.1.2 Sección 301 (Planta de Endulzamiento del Kero – Merox)

En esta planta se procesa el queroseno para la producción de combustible para aviación, el cual requiere la utilización de un proceso en etapas continuas de tratamiento con el objetivo de satisfacer en particular las especificaciones de acidez, contenido de mercaptano y de otros parámetros como la presencia de agua libre y sólidos en suspensión. El combustible para aviación debe satisfacer otros requisitos como el contenido máximo de aromáticos, el punto de congelación, el punto de humo, el color y el WSIM, estando este último relacionado al contenido de agua libre.

El tratamiento cáustico del queroseno tiene efecto solo en lo referente a la separación de los ácidos nafténicos para obtener un número de acidez adecuado y para servir como vehículo para la oxidación catalítica de los mercaptanos de manera de satisfacer los parámetros previstos.

La sal sódica del ácido nafténico correspondiente queda retenida en la fase acuosa, abandonando así la fase orgánica ya que ambas fases son inmiscibles.

Este tipo de tratamiento requiere del consumo de mucha agua, a la vez que genera gran cantidad de residuales, como la sosa agotada con apreciable formación de fenolatos de sodio muy difíciles de eliminar en la planta de tratamiento de residuales. En el futuro estos residuales alcalinos serán enviados a la unidad de tratamiento de cáustico gastado.

2.2 Situación actual de los residuales cáusticos en la refinería de Cienfuegos

El tratamiento del efluente cáustico es fundamental desde el punto de vista ambiental por sus compuestos tóxicos, es indispensable contar con una planta que trate estos efluentes en la refinería antes de que el agua sea eliminada al ambiente o ingrese a un reproceso. En la tabla 2.1 se pueden observar sus características y composiciones.

Tabla 2.1. Parámetros actuales del efluente alcalino de la refinería de Cienfuegos.

Parámetro	Sosa gastada	
Flujo	20,00	m ³ /h
Agua	60,20	% peso
Sulfuro de sodio (Na ₂ S)	6 010,00	mg/L
Hidrógenosulfuro de sodio (Na ₂ HS)	5 428,00	mg/L
Mercapturo de sodio (R-SNa)	3 142,31	mg/L
fenoles (C ₆ H ₆ OH)	345,40	mg/L
Naftenato de sodio (R-COO-Na)	102,30	mg/L
Hidróxido de sodio (NaOH) libre	10,01	% peso
Grasas y aceites	445,00	mg/L
DQO	25 000,00	-
DBO ₅	900,00	-
Sólidos disueltos	70,00	mg/L
pH	13	-
Densidad	1,10	kg/L
Temperatura	35,00	°C

Fuente. Elaboración propia

2.3 Remoción de las grasas y aceites antes del tratamiento

En la refinería actualmente existe un separador de placas corrugadas para eliminar las grasas y aceites no emulsificadas. Cuando se realiza la separación y formación de la capa de aceite, se colectará en el rebosadero ubicado en el separador, que tiene un tiempo de residencia para colectar un volumen suficiente de grasas y aceite. La remoción de las mismas se hará manualmente por medio de una bomba de aceite separado y enviado a un tanque de almacenamiento de grasas.

2.4 Procedimiento para tratar la sosa gastada

La alimentación a la planta proviene de los efluentes generados en todos los procesos de tratamiento cáustico, que se unen formando una única corriente de residuales de sosa gastada. Es almacenada en un tanque durante varios días hasta que se alcance, el nivel de flujo mínimo para que la planta comience a funcionar, ya que trabaja por batchs. En la Fig. 2.2 se muestra el diagrama de flujo del proceso que se describe a continuación.

Posteriormente la sosa gastada libre de grasas, se pone en contacto con el H_2O_2 . Mediante bombas, los fluidos son transportados hacia el reactor tipo Bach, el cual opera a 100 °C y una presión de 10 atm. En su interior ocurre la oxidación de los componentes de la sosa gastada, mediante las ecuaciones 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, presentadas en el capítulo anterior. Mientras ocurre la reacción de oxidación la solución toma un color blanco turquesa hasta que todo el peróxido de hidrógeno reacciona con los componentes de la sosa gastada volviendo a tomar su color (amarillo o café dependiendo del origen de la sosa gastada como se muestra en la Fig. 2.1).

Debido a la efervescencia producida por estas reacciones, la solución puede llegar a alcanzar hasta 3 veces su volumen, con el objetivo de evitarlo el reactor está provisto de deflectores y una válvula de alivio por seguridad. También es necesario que conste con medidores de temperatura y pH para lograr que se opere con una eficiencia adecuada.

Las reacciones que se llevan a cabo dentro del reactor son irreversibles y exotérmicas generándose vapores alcalinos. Por consiguiente, se conecta a un condensador obteniéndose un condensado que es recirculado al reactor. Para lograrlo, se intercambia calor con una corriente de agua fría. La torre de enfriamiento se encarga de disminuir la temperatura del agua, luego de salir del condensador y luego reenviarla al mismo, con las condiciones

requeridas. Si no se condensan los vapores que se producen en la oxidación, los disulfuros que se forman de los mercaptanos estarán dispersos en toda la disolución. Cuando se condensan estos gases los disulfuros se concentran en una sola masa haciendo fácil su separación en el caso que se lo desee. Con la oxidación de los componentes de la sosa gastada el olor característico que esta tiene no desaparece, disminuye un poco, pero sigue siendo un olor fuerte característico de esta sustancia.



Figura 2.1. Diferentes tipos de sosa gastada. **Fuente.** Elaboración propia

La sosa oxidada es transportada, con ayuda de una bomba, hacia los lechos de carbón activado que trabajan en serie. El carbón activado es preparado a partir de diversos materiales tales como, carbón, cáscara de nueces, madera, turba y petróleo y es necesario calentarlo a altas temperaturas, desde 100 °C hasta 800 °C. Se obtiene como resultado millones de poros en la superficie del carbón. Previo a la se debe lavar el carbón activado con abundante agua hasta que esta no arrastre carbón. En los lechos ocurre la adsorción de moléculas orgánicas basadas en el carbón y de moléculas orgánicas más pesadas, tales como los compuestos aromáticos. El proceso de filtración trabaja como imán para mantener las impurezas en la superficie del carbón activado. Este procedimiento permite la eliminación de los olores desagradables causados por los componentes de la sosa, fundamentalmente por la presencia

de sulfuros, mercaptanos y fenoles. Quedan retenidos los disulfuros formados en la reacción de oxidación. La presión con la que desciende la disolución es de 1 atm.

La sosa filtrada en el primer lecho es recogida en un tanque recolector y de aquí es bombeada hasta el segundo lecho, repitiéndose el proceso. El producto es almacenado en un segundo tanque recolector. Si se observan en la disolución filtrada de sosa gastada la presencia de disulfuros, como gotas de aceite, indica que el filtro está saturado. De ambos filtros se extrae el carbón gastado, el cual es almacenado para que luego pase por el proceso de activación. Los olores característicos de la sosa gastada desaparecen totalmente después de la doble filtración y el pH se mantiene alcalino.

Con el fin de obtener una corriente más biodegradable para verterla en la bahía es necesario que la corriente sea neutralizada de la siguiente manera. La sosa se pone en contacto con ácido sulfúrico (H_2SO_4), en un tanque de neutralización a 7 atm donde se forma una sal y agua. Esta reacción ocurre entre un ácido fuerte (H_2SO_4) y una base fuerte (NaOH) por lo que el pH en el punto de equivalencia es 7. Esto quiere decir, que todos los iones hidronio han sido neutralizados por los iones hidroxilo para dar H_2O y sulfato de sodio (NaSO_4), sustancia que puede llegar a presentar un elevado valor económico. Las reacciones de neutralización son generalmente exotérmicas. Debido a la dificultad para medir el punto exacto de neutralización de la disolución de sosa gastada, se debe controlar el pH constantemente.

Por último, la corriente pasa a través de un cristalizador evaporador, para obtener el sulfato de sodio en pequeños cristales, facilitando su comercialización y exportación. Mientras la corriente intercambia calor con vapor de media, aumenta la temperatura del agua, alcanzando su punto de ebullición, mientras mayor sea la temperatura más rápido es el proceso. La corriente de vapor de media entra con una temperatura de 120 °C y una presión de 1,964 atm.

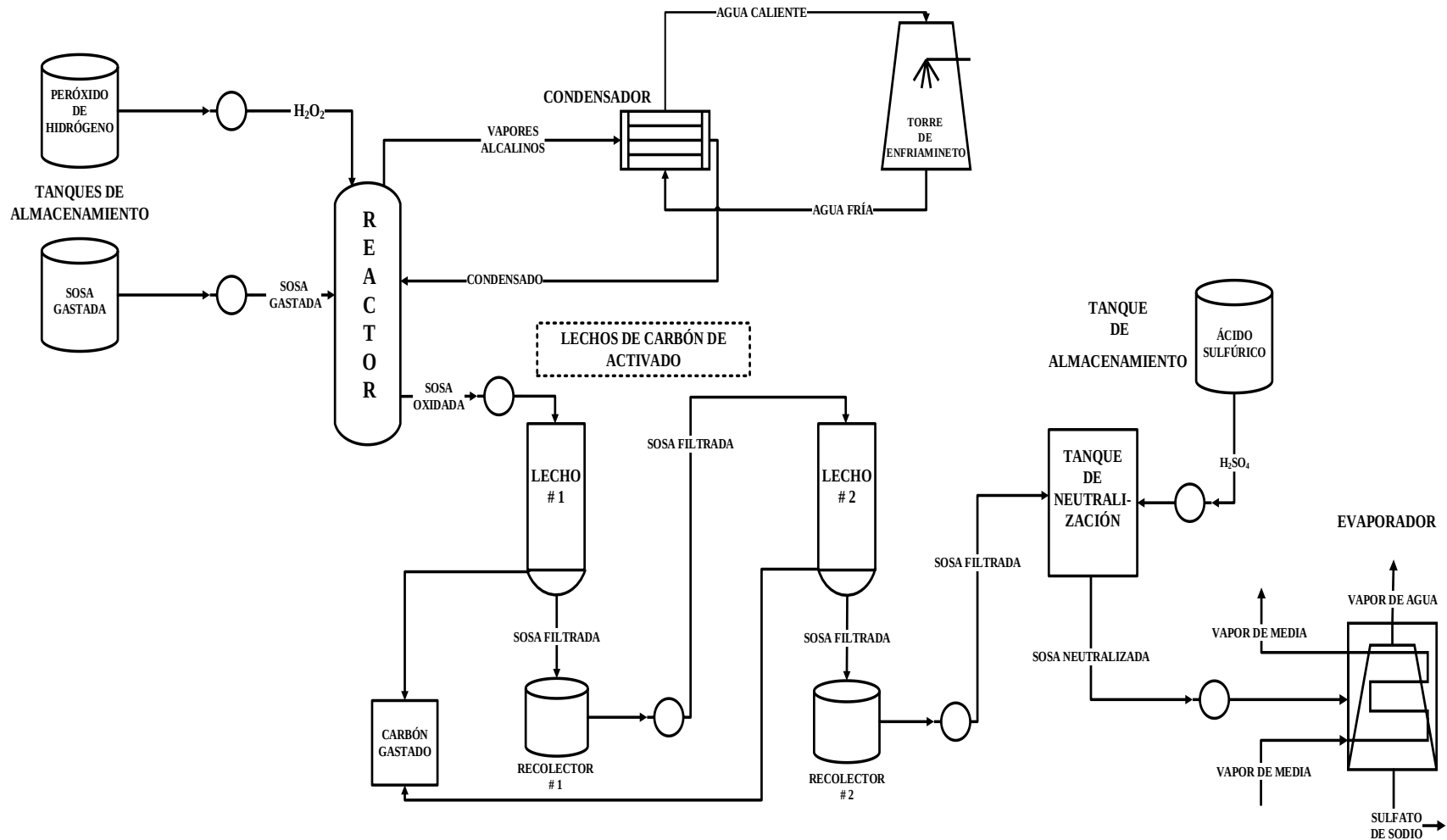


Figura 2.2: Diagrama de flujo del proceso de tratamiento de la sosa gastada. **Fuente.** Elaboración Propia

2.5 Metodología para el balance de materiales

Entre las muchas habilidades que posee el Ingeniero Químico, se encuentra el desarrollo de balances de masa. Dichos balances son un proceso contable en los que se mide e iguala la cantidad de materiales, a la entrada y la salida de un proceso químico; en los cuales, según la Ley de la conservación de la materia, “la masa total de entrada es igual a la masa total de salida” (Paz Chávez, 2013).

$$\text{Entradas} - \text{Salidas} + \text{Generación} - \text{Consumo} = \text{Acumulación} \quad (2.1)$$

Los balances de materia son la base fundamental para el diseño de los procesos, debido a que así se determinan tanto las cantidades de materia prima requeridas como los productos procesados u obtenidos, en cada una de las etapas u operaciones individuales de los procesos (Towler & Sinnott, 2012). Son indispensables para determinar la magnitud que deberán tener los equipos del proceso y por ende, para evaluar sus costos, siendo útiles las para el estudio del funcionamiento de las plantas de procesamiento industrial (Cedeño Sares, 2018).

Los primeros pasos para resolver un balance incluyen definir las fronteras del sistema, identificar todas las corrientes de entrada y salida e identificar las sustancias que contiene cada corriente. El siguiente paso será traducir la descripción literal del proceso a un lenguaje de ingeniería química, es decir, dibujar un diagrama de bloques con todos los equipos y representar con letras o símbolos todas las corrientes o flujos que participen en el mismo (ver figura 2.3). Después se debe representar en forma matemática las interrogantes que deben ser resueltas por el balance de materia. Inmediatamente se procede a la resolución a partir del sistema de ecuaciones que se haya presentado, aplicando los conocimientos que sean necesarios tanto matemáticos como químicos o físicos (Gomez Quintero, 2011; Paz Chávez, 2013).

Para poder realizar el balance de masa de un proceso, primero se deben especificar las condiciones del sistema sobre el cual se aplicará dicho balance, en otras palabras, delimitar o definir el sistema al que se le realizará el balance. En este sentido estamos ante un sistema cerrado.

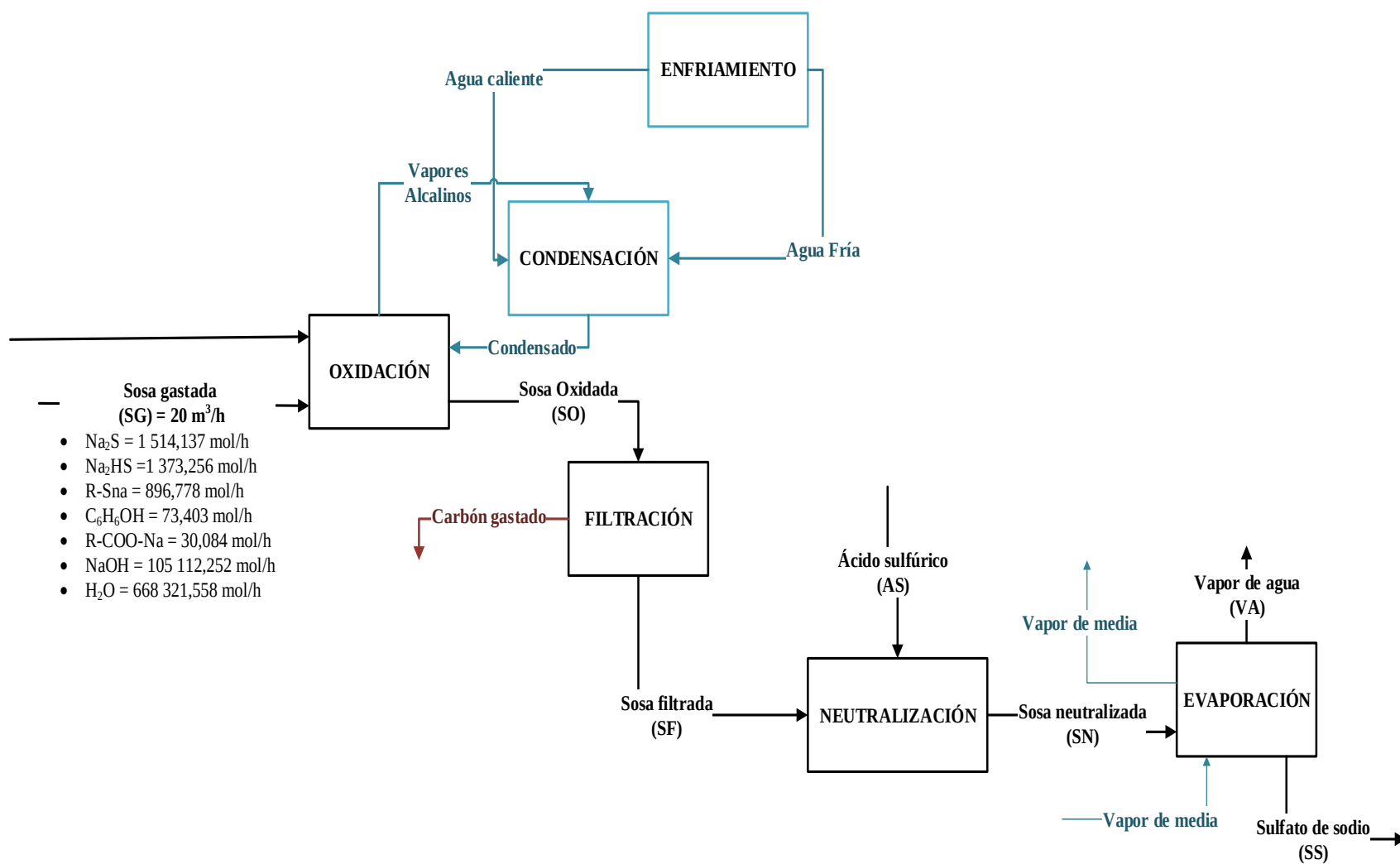


Figura 2.3. Diagrama de bloques del proceso de tratamiento de la sosa gastada **Fuente.** Elaboración propia

2.5.1 Balance de materiales en el reactor

En base a ciertas consideraciones sobre el flujo y el mezclado, se definen varios tipos de reactores. Uno de ellos es el reactor tipo Batch que no es más que un reactor donde no hay flujo de entrada ni de salida, simplemente posee un agitador que homogeniza la mezcla. Un solo recipiente puede realizar una secuencia de diversas operaciones sin la necesidad de romper la contención. Esto es particularmente útil cuando se procesan tóxicos o componentes altamente potentes (Covaleda Olave & Hoyos Álvarez, 2014).

El reactor es alimentado estequiométricamente. Se hace necesario conocer, el flujo de sosa gastada que será tratado en la planta y su composición química (ver tabla 2.1), de este dato dependerá la cantidad de peróxido de hidrógeno requerido para que se lleve a cabo el proceso de oxidación con un 80 % de conversión. Cuando se conocen las moles de los reactivos, basta tener la eficiencia de la reacción, para hallar los flujos de todos los compuestos que salen del reactor, es decir, productos de la reacción y los reactivos que no se transformaron y, con ellos, puede calcularse la composición de la corriente y el flujo molar total. Durante la oxidación el peróxido es consumido completamente.

2.5.1.1 Balance total

Para el caso en que se presenta el balance global se establecerá para el cálculo de los volúmenes de fluidos que intervienen y se expresarán en metros cúbicos por hora.

La ecuación del balance es:

$$SG + PH = SO \quad (2.2)$$

Donde

- SG – Sosa gastada
- PH – Peróxido de hidrógeno
- SO – Sosa oxidada

2.5.1.2 Balance parcial por componentes

Pueden ser formuladas tantas ecuaciones como componentes existan en el sistema. Dado que el problema de balance de material es identificar las masas de varias corrientes que ingresan y salen de un sistema. Los componentes que se consuman en la reacción presentarán el signo

(-) y los que se generen el signo (+). Los moles obtenidos de cada sustancia se calculan en teniendo en cuenta la siguiente ecuación.

$$N_i = n_i \pm v_i * \xi \quad (2.3)$$

Donde:

- N – Cantidad de sustancia final (mol)
- n – Cantidad de sustancia inicial (mol)
- v – Coeficiente estequiométrico
- ξ – Grado de avance
- i – sustancia

2.5.1.3 Grado de avance de la reacción química

El grado de avance (ξ) es una propiedad que indica el número de veces que la reacción se ha realizado. A cada reacción le corresponde un grado de avance. El valor de ξ estará entre 0 y $\xi_{\text{máx}}$. Para $\xi = 0$ se obtienen los moles que había inicialmente. A medida que la reacción se va desarrollando, ξ va cambiando de valor y, así, los valores de la cantidad de sustancia van variando a lo largo del tiempo. En una reacción química irreversible, los reactivos forzosamente sólo se pueden transformar en productos y no al revés, como puede ocurrir en una reacción reversible, el grado de avance ξ , inicialmente nulo, va aumentando a lo largo del tiempo hasta que alguno de los reactivos se agota. El valor de ξ menor se corresponde con el primer reactivo en agotarse. Para su obtención se tiene en cuenta la sustancia limitante correspondiente a cada reacción y se calcula mediante la ecuación siguiente (Mondeja, Ruiz, & Pons, 1987):

$$\xi = X \frac{n_i}{v} \quad (2.4)$$

Donde:

- n – Cantidad de sustancia inicial (mol)
- v – Coeficiente estequiométrico
- ξ – Grado de avance
- x – Conversión (%)

2.6 Balance de materiales en los lechos de carbón activado

La denominación de “Carbón Activado” se aplica a cualquier forma de carbón caracterizada por su gran capacidad de adsorción de gases, vapores y sólidos coloidales; lo que lo hace particularmente útil para muchas industrias de transformación química y petroquímica. Entre los materiales adsorbentes, es el carbón activado el más poderoso, conocido, pues sus características físicas principales son su gran área superficial interna. A temperaturas ordinarias, el carbón es uno de los elementos más inactivos. A la sustancia que es adsorbida, se le denomina adsorbato (Hernández Rodríguez, Otero Calvis, Falcón Hernandez, & Yperman, 2017).

El balance total del filtro está controlado por la corriente de sosa oxidada que entra al mismo. En un período de tiempo de una hora se considera que se obtendrá toda la corriente de sosa filtrada. La ecuación queda de la siguiente manera:

$$SO = SF \quad (2.5)$$

2.6.1 Carbón activado requerido para el tratamiento

Conociendo la cantidad de sustancias contaminantes que porta la sosa oxidada y que son adsorbidas por el carbón, es decir, mercaptanos, disulfuros, fenoles, naftenos, además de dióxido de carbono y dióxígeno disueltos, se puede determinar la masa de carbón activado requerido para su filtración.

La representación de la cantidad de contaminante absorbido por unidad de masa de carbón frente a la concentración del contaminante en la masa del fluido se denomina “isoterma de absorción”, de Freundlich (García Ubeda, 2013). Su ecuación es la siguiente:

$$\frac{X}{M} = K * C_f^{\frac{1}{n_f}} \quad (2.6)$$

Donde:

- M – Masa de carbón o adsorbente (kg)
- X – Masa de contaminante o adsorbato (kg)
- Cf – Concentración en el equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción
- K, n_f – Constantes de Freundlich

Se despeja la masa de carbón activado y se obtiene la ecuación:

$$M = \frac{X}{K * C_f^{\frac{1}{n_f}}} \quad (2.7)$$

2.6.2 Balance de materiales en el tanque neutralizador

Este proceso contiene una reacción principal, que ocurre en fase líquida, en la cual el hidróxido de sodio se consume completamente permitiendo la formación de más sulfato de sodio. La estequiometría de la reacción de neutralización es presentada de la siguiente manera.



El procedimiento para realizar los balances, tanto total como parcial, es semejante al planteado en el reactor. El balance total está dado por la ecuación 2.9.

$$\text{SN} = \text{SF} + \text{AS} \quad (2.9)$$

Los balances parciales, por componentes y el grado de avance correspondiente a la reacción se determinan con las ecuaciones 2.3 y 2.4.

2.6.3 Balance de materiales en el cristalizador evaporador

En el evaporador ocurre la separación de la corriente de sosa neutralizada en dos nuevos flujos. El agua es evaporada completamente dejando como producto final del proceso de tratamiento cristales de sulfato de sodio. A pesar del cambio de fase de los productos la masa de estos sigue siendo la misma, por lo tanto se plantea:

$$\text{SN} = \text{VA} + \text{SS} \quad (2.10)$$

2.7 Metodología para el dimensionamiento de los equipos

En la tecnología de oxidación con peróxido de hidrógeno existen varios equipos que hacen posible que se lleve a cabo el proceso de tratamiento de sosa, pero en este caso solo se dimensionarán algunos de los equipos fundamentales. Para esto se empleó el procedimiento de (Gomez Quintero, 2011). Se pretende hallar la altura, el diámetro y volumen requeridos para el correcto tratamiento del contaminante.

En el caso de la planta, la mayoría los equipos tienen como características ser cilíndricos dispuestos verticalmente y los fluidos con los que se trabaja son líquidos. Este es el caso del reactor, el tanque neutralizador y parte de los filtros de carbón activado. De esta manera el

volumen del recipiente va a ser igual al volumen requerido de la sustancia o mezcla de estas que se desee almacenar o tratar. El volumen de diseño se determina:

$$V_D = V_R * FS \quad (2.11)$$

Donde:

- V_D – Volumen de diseño (m^3)
- V_R – Volumen requerido (m^3)
- FS – Factor de seguridad

El diámetro se determina usando la relación L/D y la geometría:

$$V_O = \frac{\pi}{4} * D^2 * L \quad (2.12)$$

Donde:

- D – Diámetro del recipiente (m)
- L – Altura del fluido (m)

La relación L/D se puede computar con la presión de operación (P) como se muestra continuación.

$\Rightarrow$ Si $P \leq 17$ atm, $L/D = 3$

$\Rightarrow$ Si $17 < P \leq 34$ atm, $L/D = 4$

$\Rightarrow$ Si $P \geq 34$ atm, $L/D = 5$

La altura del recipiente se obtiene de la siguiente manera:

$$H = L + hd \quad (2.13)$$

Donde:

- hd – Altura para la separación de vapor (m)

2.8 Metodología para la estimación de costos

Para realizar la estimación de costo de un proyecto hay que tener en cuenta el costo total de inversión, que incluye costo del equipamiento, costo de la ingeniería, costo de materiales, entre otros indicadores que serán calculados por la metodología propuesta por (Peters & Timmerhaus, 1991) y (Mussatti, 2002).

Cuando un ingeniero químico determina el costo de cualquier tipo de proceso, estos costos deben ser lo suficientemente precisos para proporcionar decisiones confiables. Debido a que los costos usados para hacer estimaciones no son válidos para cualquier tiempo por el aumento en los precios a causa de la inflación, es necesario usar un método para ajustar los precios al tiempo requerido. Una forma de hacer este ajuste es usando el índice de costos, que es un número que muestra la relación entre el precio de un bien en un tiempo "t" y el precio del mismo bien en un tiempo base.

En la industria petrolera el índice de costo más utilizado es el índice de Nelson – Farrar que incluyen el cálculo de los costos para los equipos de este tipo de proceso. Para la actualización de los costos se utiliza la siguiente ecuación:

$$\text{Costo actual} = \text{Costo original} * \frac{\text{Índice de costo actual}}{\text{índice de costo original}} \quad (2.14)$$

2.8.1 Costo total del equipamiento (CTE)

Uno de los mayores gastos involucrados en cualquier proceso químico es el costo de equipamiento (EC), que es la sumatoria del costo de todos los equipos de la planta, incluidos los tanques de almacenamiento y las bobas para transportar el fluido.

$$EC = \sum \text{Equipos de la planta} \quad (2.15)$$

El costo de total del equipamiento (CTE) incluye los costos de equipamiento planteados en la ecuación 2.14, instrumentación (0,10 EC), impuestos de ventas (0,03 EC) y fletes (0,05 EC), factores presentados en (Mussatti, 2002).

$$CE = EC + 0,10 EC + 0,03 EC + 0,05 EC = 1,18 EC \quad (2.16)$$

2.8.2 Costo total de inversión (CTI)

El costo total de la inversión está constituido por todos los recursos y facilidades necesarios para la instalación y puesta en marcha de los equipos de la planta. Se determina empleando la metodología propuesta por (Peters & Timmerhaus, 1991), calculando los costos directos e indirectos, así como el capital fijo invertido utilizando la tabla 17 de este libro. Se debe hallar cada uno de estos porcentajes al costo total actual del equipamiento la suma de los valores

obtenidos es el capital total actual invertido. El caso de la planta de tratamiento de sosa con H₂O₂ es una planta de procesamiento de fluido.

Tabla 2.2. Estimación del costo total de inversión.

	Planta de procesamiento de sólidos	Planta de procesamiento de fluidos-sólidos	Planta de procesamiento de fluido
Costos directos			
Equipamiento comprado, E'	100	100	100
Instalación del equipamiento comprado	45	39	47
Instrumentación y control (instalado)	9	13	18
Tuberías (instalado)	16	31	66
Sistemas eléctricos (instalado)	10	10	11
Edificaciones (incluyendo los de servicios)	25	29	18
Preparación del terreno	13	10	10
Facilidades de servicios auxiliares (instalados)	40	55	70
Tierras (si se requiere comprarla)	6	6	6
Total de costos directos	264	293	346
Costos indirectos			
Supervisión e ingeniería	33	32	33
Gastos de construcción	39	34	41
Total de costos indirectos y directos	336	359	420
Ganancias del contratista	17	18	21
Contingencia	34	36	42
Inversión de capital fijo (ICF)	387	413	483
Capital de trabajo (CT)	68	74	86
Inversión de capital total (TCI)	455	487	569

Fuente. (Peters & Timmerhaus, 1991)

2.9 Metodología para la evaluación económica de la tecnología seleccionada

Después de calculado el costo total de la inversión y seleccionado el diseño adecuado se calcula el costo de producción, la depreciación y la ganancia para poder determinar el valor actual neto, la tasa interna de retorno y el período de recuperación de la inversión.

2.9.1 Costo total de producción (CTP)

Para la estimación del costo total de producción se utilizaron los factores de proporción y las ecuaciones correspondientes que se encuentran en el (Ulrich, 1985) y en la tabla 27 del (Peters & Timmerhaus, 1991).

$$CTP = CF + GG \quad (2.17)$$

Donde:

- CF – Costos de fabricación
- GG – Gastos generales

A su vez los costos de fabricación y los gastos generales se calculan:

$$CF = CD + CI + Cf \quad (2.18)$$

Donde:

- CD – Costos directos
- CI – Costos indirectos
- Cf – Cargos fijos

$$GG = DV + A + ID \quad (2.19)$$

Donde:

- DV – Distribución y venta
- A – Administración
- ID – Investigación y desarrollo

El equipo de la planta y los edificios asociados con el proceso tienen un valor que disminuye con el tiempo. Cuando se cierra la planta, el equipo puede venderse sólo por una fracción del costo original. La diferencia entre el costo original y el valor residual o de rescate (valor de venta cuando se cierra la planta) es la depreciación, la cual se representa como un gasto anual:

$$\text{Depreciación} = \frac{\text{CFI} - \text{VR}}{\text{Vd}} \quad (2.20)$$

Donde:

- VR – Valor residual
- Vd – Vida útil del proyecto

2.9.2 Cálculo de la ganancia (G)

El objetivo fundamental de la planta de tratamiento de la sosa gastada es eliminar el vertimiento a la bahía de esta corriente de contaminantes o hacerla más biodegradable. Durante el filtrado se obtiene sulfato de sodio, que puede ser comercializado y generar una gran cantidad de dinero. Es ampliamente utilizado para la fabricación de detergentes y agentes de limpieza. También actúa como normalizador en el teñido de textiles y de cuero. Es una de las materias primas principales en el proceso de Kraft o despulpado del papel. Es usado en la fabricación del vidrio, de tintes y esmaltes de cerámica, se utiliza como agente secante debido a su propiedad higroscópica y como materia prima para la obtención de otros químicos (sulfuro de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de sodio, sulfato de potasio, etc.). Además El sulfato de sodio decahidratado se utiliza como laxante (Garret, 2001).

La ganancia se calcula mediante la ecuación:

$$G = \text{INGRESO TOTAL} - \text{CTP} \quad (2.21)$$

2.10 Indicadores dinámicos de rentabilidad

A partir de los resultados obtenidos en las diferentes estimaciones, se realiza el cálculo de VAN, que informa de la rentabilidad y la viabilidad económico-financiera del mismo.

2.10.1 Valor actual neto (VAN)

El valor actual neto proporciona una estimación de la rentabilidad absoluta neta del proyecto. Consiste en determinar la equivalencia en el tiempo cero de los flujos de efectivo que genera un proyecto y comparar esa equivalencia con el desembolso inicial. La fórmula se expresa de la siguiente manera:

$$\text{VAN} = \sum_{t=1}^n \frac{\text{FC}_t}{(1 + D)^t} - I \quad (2.22)$$

Donde:

- FC_t – Flujo de Caja o Inversión del Año en cada período (período 0, período 1, período t).
- n – Número de períodos considerado.
- D – Tasa de descuento apropiada, o costo del capital del proyecto.
- t – Vida esperada del proyecto.
- I – Inversión inicial.

Generalmente en la industria del petróleo se utilizan tasas de descuento del 10 %. Con este método se define la aceptación o rechazo de un proyecto de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación:

⇒ Si el VAN es < 0 , se rechaza el proyecto.

⇒ Si el VAN es $= 0$, el proyecto es indiferente.

⇒ Si el VAN es > 0 , se acepta el proyecto.

Un valor presente neto positivo indica que el proyecto sujeto a estudio es factible pues es capaz de generar suficientes ingresos que permiten pagar la inversión y los costos de operación.

2.10.2 Tasa interna de retorno (TIR)

Para la tasa interna de retorno valores típicos que se encuentran entre 10 y 15 % son aceptables. Se puede calcular como se muestra a continuación:

$$0 = \sum_{t=1}^n \frac{FC_t}{(1 + TIR)^t} - I \quad (2.23)$$

Como se puede observar en la ecuación 2.49, su solución requiere de un análisis iterativo. El análisis de la inversión se hace teniendo en cuenta dos factores: primero, debe ser tal su ganancia, que compense los efectos inflacionarios, y en segundo término, debe poseer un premio o sobretasa por arriesgar el dinero en determinada inversión. Entonces, para esto se valora la tasa mínima aceptable de retorno (TMAR) (Branan, 2000). Esta se puede definir como:

$$TMAR = i + f + i * f \quad (2.24)$$

Donde:

- i – Inflación
- f – Premio del riesgo

Los criterios para decidir la aceptación o rechazo de un proyecto por este método son:

- Si la $TIR < TMAR$, se rechaza; ante lo cual sería más atractivo depositar el monto de los recursos disponibles en el banco o bien, optar por una alternativa de inversión rentable.
- Si la $TIR = TMAR$, el proyecto es indiferente. De tal manera que los beneficios del proyecto sólo pagarán los costos.
- Si la $TIR > TMAR$, el proyecto se acepta.

2.10.3 Período de recuperación de la inversión (PRI)

El Período de Recuperación de la Inversión se considera como indicador que mide tanto la liquidez del proyecto como el riesgo relativo, pues permite anticipar los eventos en el corto plazo. (Didier, 2010; Sinnot, 2009) Se calcula como el momento para el cual el VAN se hace cero.

$$0 = -K_0 + \sum_{i=1}^{PRI} \frac{FC_i}{(1 + D)^i} \quad (2.25)$$

Para obtener el valor del PRI se le van adicionando gradualmente a la inversión inicial los flujos de caja anuales hasta que el resultado sea cero, en ese momento se ha recuperado la inversión.

2.10.4 Relación beneficio- costo (B/C)

La relación beneficio-costos es un indicador que señala la utilidad que se obtendrá con el costo que representa la inversión; es decir, que por cada peso invertido, cuánto es lo que se gana. El resultado de esta relación es un índice que representa el rendimiento obtenido por cada peso invertido y se obtendrá mediante la aplicación de la siguiente fórmula (Barca Urbina, 1990; Ospina Tello & Lenis Mejía, 2016):

$$C/B = \frac{BO}{CI} \quad (2.26)$$

Donde:

- BO – Beneficios obtenidos
- CI – Costos incurridos

Obtenido el resultado se puede concluir que si:

- $C/B < 1$, se rechaza el proyecto
- $C/B = 1$, la decisión de invertir es indiferente
- $C/B > 1$, se acepta el proyecto.

Conclusiones parciales del Capítulo II

1. La caracterización de las secciones 301 y 400 permitió conocer la composición de la sosa gastada que se envía a la Plata de Tratamiento de Residuales de la refinería de Cienfuegos.
2. Para el diseño general de la tecnología propuesta se desarrolla una metodología basada en el balance de materiales y el dimensionamiento de los equipos fundamentales.
3. El análisis económico permite determinar la viabilidad de la tecnología propuesta anteriormente y en consecuencias aportar criterios integrales para la toma de decisiones con respecto a la futura inversión.

CAPÍTULO III



CAPÍTULO III: ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA APLICACIÓN DE LA METODOLOGÍA

En este capítulo se desarrolla la metodología propuesta en el capítulo anterior del balance de materiales para los equipos, así como el dimensionamiento de algunos de ellos. Posteriormente se calcula el costo del equipamiento para seleccionar el diseño más económico y se realiza el análisis económico determinando el VAN, TIR, PRI y B/C para comprobar la sustentabilidad de la propuesta.

3.1 Resultados del balance en el reactor químico

Se conoce que a cada reacción química le corresponde un grado de avance, que depende de la sustancia limitante. Teniendo en cuenta las reacciones químicas que ocurren entre los componentes de la sosa gastada y el peróxido de hidrógeno, planteadas en el capítulo 1 fue posible saber el coeficiente estequiométrico de cada sustancia y además se tienen como datos sus concentraciones iniciales (ver tabla 2.1). Por tanto, para una conversión en el reactor de 80%, se pudo determinar ξ por la 2.4. Los resultados se pueden observar en la tabla 3.1. Para este y todos los cálculos a continuación. Se utilizó como base de cálculo 1 hora.

Tabla 3.1. Grados de avance de las reacciones.

Reacción	Sustancia limitante	Moles iniciales (mol)	Coeficiente estequiométrico	Grado de avance
1.5	Na ₂ S	1 540,14	1	1 232,11
1.6	Na ₂ HS	1 373,25	2	549,30
1.7	R-SNa	896,78	2	358,71
1.8	C ₆ H ₆ OH	73,40	1	58,72
1.9	R-COO-Na	30,08	1	24,07

Fuente. Elaboración propia

Luego, mediante la ecuación 2.3 fue posible calcular los moles obtenidos de cada una de las sustancias que intervinieron en las reacciones de oxidación.

Para los reaccionantes

$$N_{\text{Na}_2\text{S}} = 1\,540,14 - 1 * 1\,232,11 = 308,03 \text{ mol}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{HS}} = 1\,373,26 - 2 * 549,30 = 274,65 \text{ mol}$$

$$N_{\text{R-SNa}} = 896,78 - 2 * 358,71 = 179,36 \text{ mol}$$

$$N_{\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}} = 73,40 - 1 * 58,72 = 14,68 \text{ mol}$$

$$N_{\text{RCOONa}} = 30,08 - 1 * 24,07 = 6,02 \text{ mol}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0 \text{ (Se consumió completamente)}$$

Para los productos

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 * 1\,232,11 + 2 * 549,30 = 2\,330,71 \text{ mol}$$

$$N_{\text{NaOH}} = 105\,112,54 + 2 * 358,71 + 24,07 = 105\,854,03 \text{ mol}$$

$$N_{\text{RSSR}} = 2 * 358,71 = 717,42 \text{ mol}$$

$$N_{\text{RCOOH}} = 1 * 24,07 = 24,07 \text{ mol}$$

$$N_{\text{CO}_2} = 6 * 58,72 = 352,34 \text{ mol}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 668\,321,56 + 4 * 1232,11 + 10 * 549,30 + 58,72 = 678\,801,74 \text{ mol}$$

$$N_{\text{O}_2} = 0,5 * 24,07 = 12,03 \text{ mol}$$

Para hallar la cantidad de peróxido de hidrógeno al 30 %, que se empleó en la oxidación y se consumió se plantea el despeje de la ecuación 2.3 de forma que:

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 * \xi_1 + 9 * \xi_2 + \xi_3 + 16 * \xi_4 + \xi_5$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 4 * 1\,232,11 + 9 * 549,30 + 358,71 + 16 * 58,72 + 24,07$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 11\,194,50 \text{ mol}$$

Con los moles se pudo determinar el flujo volumétrico mediante la conversión siguiente

$$\frac{11\,194,50 \text{ mol} * 34,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1\,400\,000 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = 0,27 \text{ m}^3 \quad \text{para } 100 \%$$

$$\frac{0,27 \text{ m}^3}{0,3} = 0,91 \text{ m}^3 \quad \text{para } 30 \%$$

Con el flujo de entrada de la corriente de sosa gastada y del peróxido de hidrógeno y empleando la ecuación 2.2 se calcula el flujo de sosa oxidada que se obtiene del reactor.

$$20 \text{ m}^3/\text{h} + 0,91 \text{ m}^3/\text{h} = 20,91 \text{ m}^3/\text{h}$$

3.2 Resultados del balance en el filtro de carbón activado

En los filtros de carbón activado quedan retenidas totalmente la mayoría de las sustancias que contiene la sosa gastada, a excepción del sulfato de sodio, el hidróxido de sodio y el agua. A través de pruebas de laboratorio se lograron adquirir las concentraciones en equilibrio de los diferentes contaminantes luego de la adsorción. Los datos se pueden observar en la tabla 3.2.

El flujo de sosa filtrada obtenida de los dos lechos de carbón activado se halla aplicando la ecuación 2.5.

$$SF = 20,91 \text{ m}^3/\text{h}$$

Tabla 3.2. Datos para la filtración con carbón activado.

Sustancia	Entrada (mol/h)	Retenido (X) (kg)	Cf
Na ₂ S	308,03	240,40	0,0099
Na ₂ HS	274,65	21,71	0,000636
R-SNa	179,36	12,57	0,000329
C ₆ H ₆ OH	14,68	1,38	0,0000001
R-COO-Na	6,02	0,41	0,0000056
Na ₂ SO ₄	2330,71	0,00	0
NaOH	105 854,03	0,00	0
RSSR	717,42	87,71	0,00361
R-COO-H	24,07	4,81	0,00018
CO ₂	352,34	15,51	0,000239
H ₂ O	678 801,74	0,00	0
O ₂	12,03	0,39	0,000009
		384,88	

Fuente. Elaboración propia

Para determinar la cantidad de carbón activado requerido en la filtración se emplea la fórmula 2.7 descrita en el capítulo anterior. Las constantes de Freundlich, según la bibliografía (Cuero Díaz, 2017) son $K = 51,3$ y $1/nf = 0,187$.

$$M_{Na_2S} = \frac{240,40}{51,3 * 0,0099^{0,187}} = 11,11 \text{ kg}$$

$$M_{Na_2HS} = \frac{21,71}{51,3 * 0,000636^{0,187}} = 1,68 \text{ kg}$$

$$M_{R-SNa} = \frac{12,57}{51,3 * 0,000329^{0,187}} = 1,10 \text{ kg}$$

$$M_{C_6H_6OH} = \frac{1,38}{51,3 * 0,0000001^{0,187}} = 0,55 \text{ kg}$$

$$M_{RCOONa} = \frac{0,41}{51,3 * 0,0000056^{0,187}} = 0,08 \text{ kg}$$

$$M_{RSSR} = \frac{87,71}{51,3 * 0,00361^{0,187}} = 4,89 \text{ kg}$$

$$M_{RCOOH} = \frac{4,81}{51,3 * 0,00018^{0,187}} = 0,47 \text{ kg}$$

$$M_{CO_2} = \frac{15,51}{51,3 * 0,000239^{0,187}} = 1,44 \text{ kg}$$

$$M_{O_2} = \frac{0,39}{51,3 * 0,000009^{0,187}} = 0,07 \text{ kg}$$

El carbón requerido total, es la sumatoria de todos los anteriores, de modo que

$$M_{CA} = 21,28 \text{ kg}$$

El carbón gastado que surge del proceso es la unión del carbón activado y la masa de los contaminantes que quedaron retenidos por lo que se plantea:

$$M_{CG} = 21,28 \text{ kg} + 384,88 \text{ kg} = 406,26 \text{ kg}$$

3.3 Resultados del balance en el tanque neutralizador

Para el tanque neutralizador se procedió de igual forma que para el reactor químico. Se precisó el grado de avance de la reacción de neutralización con la fórmula 2.4. En este caso la conversión es de un 100 % puesto que es necesario eliminar completamente el NaOH.

Tabla 3.3. Grado de avance.

Sustancia limitante	Moles iniciales (mol)	Coefficiente estequiométrico	Grado de avance
NaOH	105 854,03	2	52 927,02

Fuente. Elaboración propia

Utilizando la ecuación 2.3 se definieron los moles obtenidos para el sulfato de sodio y agua, como productos finales del tratamiento.

$$N_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 2\,330,71 + 1 * 52\,927,02 = 55\,257,73 \text{ mol}$$

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 678\,801 + 2 * 52\,927,02 = 784\,655,77 \text{ mol}$$

Para hallar la cantidad de ácido sulfúrico al 90 %, que se empleó en la neutralización y se consumió completamente se plantea el despeje de la ecuación 2.3 de forma que:

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 * \xi_1 = 52\,927,02 \text{ mol}$$

Con los moles calculados se pudo determinar el flujo volumétrico mediante la conversión siguiente:

$$\frac{52\,927,02 \text{ mol} * 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1840000 \frac{\text{g}}{\text{m}^3}} = 2,82 \text{ m}^3 \quad \text{para } 100 \%$$

$$\frac{2,82 \text{ m}^3}{0,9} = 3,13 \text{ m}^3 \quad \text{para } 90 \%$$

Teniendo el flujo de entrada de la corriente de sosa filtrada y de la de ácido sulfúrico, se empleó la ecuación 2.2 y se calculó el flujo de sosa neutralizada que se obtiene del tratamiento.

$$20,91 + 3,13 = 24,04 \text{ m}^3/h$$

3.4 Resultados del balance en el evaporador

A partir de balance anterior se puso determinar el flujo correspondiente a la sosa neutralizada, que se introduce en el evaporador con el fin de extraer el agua que posee. También se pudo determinar la cantidad de sulfato y agua que componían dicha solución. La corriente de cristales de sulfato de sodio que se obtiene se puede hallar mediante una conversión con la masa molar del mismo y su densidad (ver tabla 3.4).

Tabla 3.4. Grado de avance.

Sustancia	Flujo (mol/h)	Masa molar (g/mol)	Flujo (g/h)	Flujo (kg/h)
Na ₂ SO ₄	55 257	142,04	7 848 807,97	7 848,81
H ₂ O	784 655,77	18	994 639,1	994,6

Fuente. Elaboración propia

Finalmente utilizando la ecuación 2.10 de la cual conocemos el flujo de entrada y los que se obtiene por separado de sulfato y vapor de agua, se puede comprobar:

$$8\,843,44 \frac{\text{kg}}{\text{h}} = 7\,848,81 + 994,63 \text{ kg/h}$$

3.5 Resultados del dimensionamiento de los equipos

Los tanques de almacenamiento se dimensionaron, teniendo en cuenta la cantidad de reactivos necesarios para el tratamiento. En el caso del equipamiento, se tuvo en cuenta que la planta trabaja por lotes, por lo que el flujo de entrada de cada equipo no será constante en el tiempo. Se tomó como un 10 % de factor en caso de que haya variaciones en los flujos de trabajo. Para el cálculo del volumen de diseño se utilizó la ecuación 2.10. Se tuvo en cuenta que para el almacenamiento de la sosa gastada la refinería cuenta con tanques de 100 m³.

Tabla 3.4. Consideraciones para el dimensionamiento de los equipos.

Equipo	Volumen requerido (m ³)	Volumen de diseño (m ³)
Tanques de almacenamiento de sosa gastada	100	100
Tanques de almacenamiento de peróxido de hidrógeno	5	5,5
Tanques de almacenamiento de ácido sulfúrico	10	11
Reactor	20,91	23
Tanque neutralizador	24,04	26,45

Fuente. Elaboración propia

Con la información aportada por la descripción del proceso acerca de las presiones de trabajo de los equipos, se determinó la relación L/D. Todos operan por debajo de 17 atm, por lo tanto la relación es igual a 3.

$$\frac{L}{D} = 3 ; L = 3D$$

Teniendo en cuenta el anterior análisis en la ecuación 2.11 y despejando D de la misma se llevó a cabo el cálculo del diámetro. Después se obtuvo la altura del líquido sustituyendo el resultado obtenido del diámetro en la relación L/D.

$$D = \sqrt[3]{\frac{4 * V_o}{3 * \pi}} \quad (3.1)$$

La dimensión de la altura se calculó empleando la ecuación 2.12 presentada en el capítulo anterior. Para los tanques de almacenamiento y el tanque neutralizador se desprecia el valor de la altura para la separación del vapor, pero en el caso del reactor, las reacciones provocan la formación de gases alcalinos. Debido a esto es necesario que conste con 0.7 m para permitir su correcta separación y regresen como condensados. Los resultados obtenidos están plasmados en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Dimensiones de los equipos.

Equipo	Diámetro	Altura del líquido	Altura del equipo
Tanques de almacenamiento de sosa gastada	7,48	22,44	22,44
Tanques de almacenamiento de peróxido de hidrógeno	2,84	8,53	8,53
Tanques de almacenamiento de ácido sulfúrico	3,58	10,75	10,75
Reactor	3,08	9,25	9,95
Tanque neutralizador	3,23	9,69	9,69

Fuente. Elaboración Propia

3.6 Determinación del estimado de costo

Para la actualización de los costos se utiliza la ecuación 2.14 y los índices de costo se obtuvieron de (Nelson & Farrar, 2012) y (Nelson & Farrar, 2019) tomándose como base de cálculo un año de trabajo.

Índice de costo 2012: 739

Índice de costo 2016: 838,5

$$\text{Costo actual} = \text{Costo original} * \frac{838,5}{739} = \text{Costo original} * 1,135$$

3.6.1 Costo total del equipamiento (CTE)

Para determinar el costo del equipamiento se utilizó la ecuación 2.15 para lo que se definieron los equipos mostrados en la tabla 3.6. Los costos para el año 2012 se obtuvieron de catálogos. Menos de la torre de enfriamientos todos los equipos deben ser de acero inoxidable.

Tabla 3.6. Costo total del equipamiento.

Equipos	Cantidad	Costo 2012 (€)	Costo 2019 (€)
Tanque de almacenamiento de sosa gastada	1	232 500	263 804,13
Tanque de almacenamiento de peróxido de hidrógeno	1	200 300	227 268,67
Tanque de almacenamiento de ácido sulfúrico	1	200 300	227 268,67
Tanque de almacenamiento de carbón gastado	1	150 000	170 196,21
Sistema de dosificación	2	70 800	160 665,22
Reactor batch	1	761 7000	8642 563,60
Condensador	1	87 100	988 27,27
Torre de enfriamiento	1	808 600	917 471,04
Filtro de carbón activado	2	63 000	142 964,82
Tanque neutralizador	1	252 600	286 610,42
Evaporador	1	630 400	715 277,94
Bombas de alimentación de sosa gastada	2	1 193 500	2 708 389,04
Bombas de dosificación	2	24 000	54 462,79
Bombas de enfriamiento	2	141 000	319 968,88
Otras bombas	14	97 000	1 540 843,03

Fuente. Elaboración propia

CAPÍTULO III: Resultados de la aplicación de la metodología

El costo total del equipamiento se calculó por la ecuación 2.16 obteniéndose un valor de 16 476 581,73 €. Una vez seleccionado el diseño más adecuado desde el punto de vista económico, pues el medioambiental ya quedó resuelto antes, se hace el análisis económico para demostrar la sostenibilidad del mismo.

3.6.2 Costo total de inversión (CTI)

Con el costo total del equipamiento calculado anteriormente se calcula el costo total de inversión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.7.

Tabla 3.7. Costo total de inversión del proceso.

Componentes	Costos (€)	
Costo total actual de equipamiento	1	16 476 581,73
Costo de instalación del equipamiento	0,35	5 766 803,606
Instrumentación y Controles (instalados)	0,2	3 295 316,346
Tuberías (instaladas)	0,3	4 942 974,52
Sistemas Eléctricos (instalada)	0,2	3 295 316,346
Construcciones (incluyendo servicio)	0,4	6 590 632,693
Costo total directo de la planta	2,45	40 367 625,24
Ingeniería y supervisión	0,2	3 295 316,346
Arranque	0,2	3 295 316,346
Prueba de rendimiento	0,01	164 765,8173
Contingencia	0,1	1 647 658,173
Costo total indirecto de la planta	0,51	8 403 056,683
Capital fijo invertido (CFI)	2,96	48 770 681,93
Capital laboral (10% CFI)	0,15	7 315 602,289
Capital total actual invertido	3,11	56 086 284,22

Fuente. Elaboración propia

3.7 Desarrollo de la evaluación económica

3.7.1 Costo total de producción

Para el cálculo del costo total de producción se utilizaron las ecuaciones 2.17 - 2.20.

Tabla 3.7 Costos de la materia prima.

Reactivos	Cantidad	Costo (€)	Costo final (€)
Peróxido de hidrógeno	7 180 351,2 L/año	1,10/L	7 911 082,95
Ácido sulfúrico	24 826 903,2 L/año	0,91/L	22 592 481,91
Agua	7 508,95 m ³ /año	41,91/m ³	309 443,8295
Carbón activado	1 000 kg/año	1,75/kg	1 750
Vapor de media	33 000 000 kg/año	0,0035/kg	115 500

Fuente. Elaboración propia

Conociendo los gastos que representan las materias primas y a través de la tabla 3.8 se realizaron los costos de fabricación

Tabla 3.8. Tabla de estimación de los costos de fabricación.

Componentes	%	Costo (€)
Costos directos		
Materia prima		30 930 258,69
Mano de obra	30 % CTP	0,3 CTP
Supervisión	15 % CTP	0,15 CTP
Requerimientos	3 % CTP	0,03 CTP
Cargas de laboratorio	10 % CTP	0,1 CTP
Mantenimiento y reparación	20 % CFI	9 754 136,39
Suministro	0,1 % CFI	487 706,82
CD = 0,59 CTP + 41 172 101,90	0,59	41 172 101,90
Cargos fijos		
Depreciación	5 % CFI	2 438 534,09
Impuestos	3 % CFI	1 463 120,46
Seguros	0,8 % CFI	390 165,45
Cf = 4 291 820,01	8,8 % CFI	4 291 820,01
Costos indirectos		
Otros costos	5 % CTP	0,05 CTP
CI = 0,05 CTP	5 % CTP	0,05 CTP
Gastos Generales	2 % CTP	0,02 CTP

Fuente. Elaboración propia

El costo de la materia prima está dada por los reactivos utilizados, estos son el peróxido de hidrógeno al 30 % para la oxidación, el ácido sulfúrico al 90 % utilizado en la neutralización, agua para diluirlos a ambos y carbón activado granulado Norit GAC 830W (ver tabla 3.7).

Los costos de fabricación se determinaron de la manera siguiente:

$$Cf = 0,59 \text{ CTP} + 41\,172\,101,90 + 4\,291\,820,01 + 0,05 \text{ CTP}$$

$$Cf = 0,64 \text{ CTP} + 45\,463\,921,91\text{€}$$

Con los valores de los costos de fabricación y los gastos generales se determinó el costo total de producción:

$$\text{CTP} = 0,66 \text{ CTP} + 45\,463\,921,91 \text{ €}$$

$$\text{CTP} = 133\,717\,417,38 \text{ €}$$

La depreciación se determinó para 20 años de vida útil y 0 de valor residual:

$$\text{Depreciación} = \frac{8\,745\,042,91 - 0}{20} = 437\,252,15 \text{ €/año}$$

3.7.2 Cálculo de la ganancia

Con los resultados del costo total de producción y los ingresos por ventas del sulfato de sodio (ver tabla 3.9) se determinó la ganancia mediante la ecuación 2.21:

Tabla 3.9. Ingresos por la venta de sulfato de sodio.

Sustancia	Cantidad (kg/año)	Costo (€)	Costo final (€)
Sulfato de sodio	435 137 914,1	0,50/kg	217 568 957,06

Fuente. Elaboración propia

$$\text{Ganancia} = 217\,568\,957,06 - 133\,717\,417,38 = 83\,851\,539,68 \text{ €}$$

3.8 Cálculo de los indicadores de rentabilidad

Inicialmente se identificaron las variables económicas que se tienen en cuenta para este análisis: ingresos por ventas; costos de producción, gastos generales y costo total de inversión. Se tuvo en consideración que en la industria petrolera se toma un 12 % como tasa de descuento. Con dichas variables y los flujos de caja de la propuesta tecnológica se obtuvieron los indicadores económicos VAN, TIR, PRI que se muestran en la tabla 3.10. calculados por las ecuaciones 2.22, 2.23 y 2.26 cuyo procesamiento se hizo a través del

software Microsoft Excel (ver Anexo 2) y para el que se obtuvo el comportamiento del VAN en el tiempo (ver figura 3.1).

Tabla 3.10. Resultados de VAN, TIR y PRI.

VAN (€)	TIR (%)	PRI (años)
385 554 455,46	78	1,8

Fuente. Elaboración propia

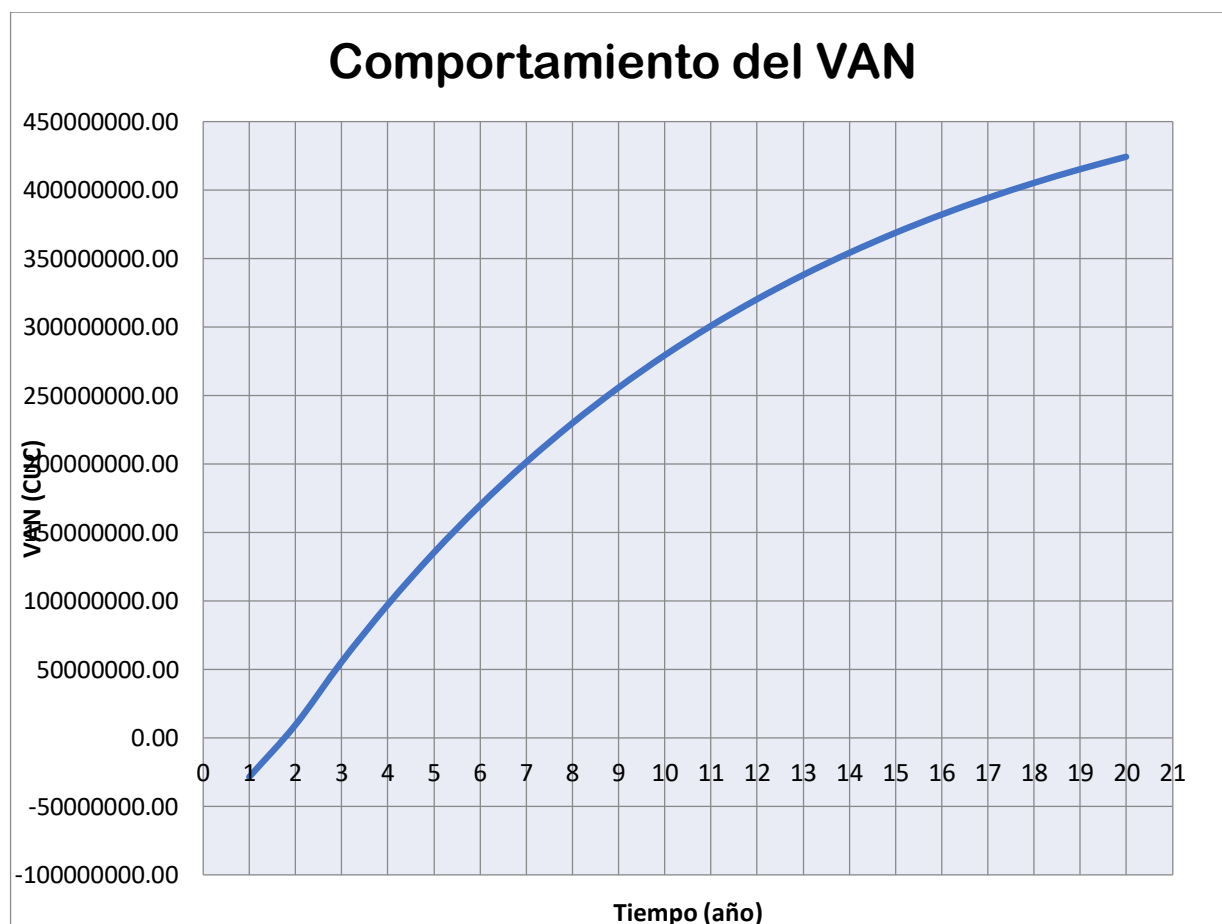


Figura 3.1. Comportamiento del VAN vs Tiempo

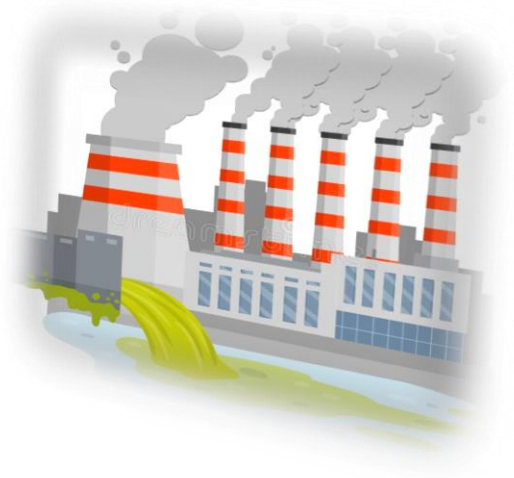
La relación beneficio - costo se obtuvo a través de la ecuación 2.26, demostrando que es factible invertir en el proyecto:

$$B/C = \frac{217\,568\,957,06}{133\,717\,417,38} = 1,63$$

Conclusiones parciales del Capítulo III

1. Los balances de materiales permitieron conocer los flujos de trabajo del proceso. Son necesario para oxidar la sosa gastada $0,907 \text{ m}^3/\text{h}$ de peróxido de hidrógeno al 30 %, 21, 37 kg de carbón activado para retener los contaminantes de la sosa oxidada y es necesario añadir $3,13 \text{ m}^3/\text{h}$ de ácido sulfúrico para la neutralización. Esto permite obtener una corriente de cristales de sulfato de sodio de 435 137 914,1 kg/año.
2. Los costos totales de producción son de 133 717 417,38 €/año y junto a un ingreso por venta de sulfato de sodio de 217 568 957,06 €/año se genera una ganancia de 83 851 539,68 €/año.
3. La evaluación económica arrojó un VAN de 385 554 455,46 €, con un 78 % de TIR para obtener como PRI 1,8 años, lo que demuestra la viabilidad económica de la tecnología de oxidación con peróxido de hidrógeno para el tratamiento de sosa gastada.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

1. La sosa gastada debido a su elevado pH, DQO, DBO y TOC es considerada un desecho peligroso para el ecosistema marino. A partir de la revisión bibliográfica relacionada con las tecnologías empleadas en el tratamiento de residuales cáusticos, se determinó que la oxidación húmeda con peróxido de hidrógeno es una de las más adecuadas.
2. A través de los balances de materiales en los equipos de la planta, se determinó que son necesario para oxidar la sosa gastada $0,907 \text{ m}^3/\text{h}$ de peróxido de hidrógeno al 30 %, 21, 37 kg de carbón activado para retener los contaminantes de la sosa oxidada y es necesario añadir $3,13 \text{ m}^3/\text{h}$ de ácido sulfúrico para la neutralización. Esto permite obtener una corriente de cristales de sulfato de sodio de 435 137 914,1 kg/año.
3. La tecnología propuesta resultó factible desde el punto de vista técnico y económico, pues presenta buenos índices de rentabilidad, que avala la viabilidad de ejecución para la inversión.

RECOMENDACIONES



RECOMENDACIONES

1. Implementar la propuesta de la tecnología de oxidación húmeda con H_2O_2 para el tratamiento de sosa gastada con el objetivo de lograr el cumplimiento de las normas medioambientales.
2. Analizar la posibilidad de utilizar catalizadores en la etapa de oxidación y definir qué catalizador es el más adecuado.
3. Estudiar el carbón vegetal como variante de medio filtrante en los lechos de carbón activado.
4. Validar la propuesta mediante un simulador automático.

BIBLIOGRAFÍA



BIBLIOGRFÍA

- (OMS), O. M. d. l. S. (2003). Environmental Health Criteria 161, Phenol
- Abelló Pascual, J. (1954). *Industria del agua oxigenada*. Paper presented at the Solemne sesión inaugural de curso 1954-1955.
- Abreu Cuadra, R., Perozo Cuicas, J., Martínez Bracho, C., & Moran Guillén, H. (2016). Tratamiento de aguas residuales fenólicas de refinería por métodos electroquímicos *Multiciencias*, 16(3), 239-247.
- Ahmad, W. (2010). *Neutralization of Spent Caustic from LPG Plant at Preem AB Göteborg*. (Tesis de Maestría), Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.
- Al Jabari, M. (2012). *Spent Caustic Treatment Using Advanced Oxidation Processes*. (Tesis de Maestría), University of Sharjah, Sharjah, UAE.
- Aliaga Simorte, S. (2010). Aplicación del proceso fenton y coagulación - floculación para la regeneración de aguas depuradas. Zaragoza: Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
- Alnaizy, R. (2008). Economic analysis for wet oxidation processes for the treatment of mixed refinery spent caustic. *Environ. Prog*, 27, 295–301.
- Alonso, J. A. (2008, 16 de Enero). Un lugar para la ciencia y la tecnología. *Remtavares*. 2021, from <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2008/01/16/82477>
- André, P. (2014). *Procesos de depuración de los efluentes líquidos de actividades petrolíferas*. (Geografía física y economía Tesis Doctoral), Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.
- Apolinar Cortés, J. (2009). *Foto oxidación con TiO₂ de los contaminantes presentes en las aguas residuales con altos niveles de color*. (Tesis Doctoral), Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C., Chihuahua.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Bagajewicz, M. (2000). A review of recent design procedures for water networks in refineries and process plants. *Computer & Chemical Engineering*, 24(9-10), 2093-2113. doi: [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00579-2](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00579-2)
- Barca Urbina, G. (1990). *Evaluación de proyectos. Análisis y Administración del Riesgo* (Tercera ed.): McGraw-Hill.
- Barrios, M. A., Orta Velázquez, T., & Soler, A. F. (2005). Comparación del efecto de las variables de respuesta en el pre-tratamiento de sosas gastadas con ozono y Fenton *Facultad de Ingeniería*. México: Instituto Mexicano del Petróleo.

- Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., & Rodríguez, J. J. (2007). Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 128-134.
- Ben Hariz, I., Halleb, A., Adhoum, N., & Monser, L. (2013). Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol*, 107, 150–157.
- Benito Moreno, Y. (2012). Gestión y tratamiento de residuos *Tecnologías Para el Tratamiento de los Residuos* (pp. 109-111).
- Bhenajaday, M. A., & Modirshahla, N. (2006). Kinetic Modeling on photo oxidative degradation of C. I. Acid Orange 7 in a tubular continuous flow photoreactor. *Chemosphere*, 62, 1543-1548.
- Blanco Jurado, J. (2009). *Degradación de un efluente textil real mediante procesos Fenton y Foto-fenton* (Tesis de Maestría), Catalunya, España.
- Branan, C. R. (2000). *Soluciones prácticas para el Ingeniero Químico* (McGraw-Hill Ed. Primera ed. ed.). México.
- Burbano, A. A., Dionysiou, D. D., & Suidan, M. T. (2008). Effect of oxidant to substrate ratios on the degradation of MTBE with Fenton reagent. *Water Research*, 42(12), 3225-3239.
- Camizán Vigo, A. J. (2015). *Estudio del tratamiento de emisiones gaseosas de sulfuro de hidrógeno a nivel piloto e industria*. (Tesis de Grado), E.A.P. de Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.
- Cassidy, D. P., Srivastava, V. J., Dombrowski, F. J., & Lingle, J. W. (2015). Combining in situ chemical oxidation, stabilization, and anaerobic bioremediation in a single application to reduce contaminant mass and leachability in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 297, 347-355. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.030>
- Castañeda Jiménez, A. C. (2014). *Procesos de oxidación avanzada aplicados en el tratamiento de aguas de la industria del petróleo*. (Especialista en Recursos Hidráulicos y Medio Ambiente Tesis de Grado), Escuela Colombiana de Ingeniería "Julio Garavito", Colombia.
- Castellanos González, R. (2019). *Estrategia de producción más limpia para reducir azufre en el GLP de la Refinería de Cienfuegos S.A.* (Tesis de Maestría), Universidad de Cienfuegos "Carlos Rafael Rodríguez", Cienfuegos, Cuba.
- Cedeño Sares, L. (2018). *Fundamentos básicos de cálculos de ingeniería química con enfoque en alimentos* (E. UTMACH Ed.). Machala, Ecuador: Universidad Técnica de Machala.
- Chen, X., Gao, F., & Chen, G. (2005). Comparison of Ti / SnO₂ – Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. *Journal of applied electrochemistry*, 35(2), 185-191.
- Chica Martínez, O. Y., Galvis Caballero, N. F., & Madrid Acevedo, J. (2007). Recopilación de experiencias con foto fenton en el tratamiento de aguas. Medellín, Colombia: Facultad de ingeniería, Universidad de Medellín.

- Córdoba Padilla, M. (2007). *Formulación y evaluación de proyectos* (E. E. Ltda Ed. Primera ed. ed.). Bogotá.
- Cortés Martínez, R. (2019). *Intensificación de la neutralización en la unidad de fraccionamiento de gases en refinerías de petróleo*. (Tesis de Maestría), Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, Villa Clara.
- Cortina Domínguez, C. F., & Márquez Ortiz, R. (2008). *Alternativas de Tratamiento de Aguas residuales Industriales de la Industria Textil*. Madrid: Instituto Politécnico Nacional
- Covaleda Olave, M. N., & Hoyos Álvarez, C. A. (2014). *Diseño y construcción de un prototipo de reactor tipo batch a escala de laboratorio para la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales* (Tesis de Grado), Universidad de Córdoba, Montería, Colombia.
- Cuero Díaz, G. (2017). *Tratamiento de la sosa gastada producida en los procesos de desulfuración de los combustibles en la Refinería Estatal de Esmeralda*. (Tesis de Maestría), Universidad de Ecuador.
- De Graaff, M., Klok, J. B. M., Bijmans, M. F. M., Muyzer, G., & Janssen, A. J. H. (2012). Application of a 2-step process for the biological treatment of sulfidic spent caustics. *Water Res*, 46, 723-730.
- De Paiva Telemaco, E. (2008). *Degradacão fotoquímica de efluentes industriais contendo polipropileno e isoniazida*. (Tesis doctoral), Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte Brasil.
- Debellefontaine, H., Chakchouk, M., Foussard, J. N., Tissot, D., & Striolo, P. (1996). Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation. *Environmental Pollution*, 92(2), 155-164. doi: [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(95\)00100-X](https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)00100-X)
- Dickerson, R. E., Gálvez Flores, J., López López, G., & Iranzo Rubio, V. (1992). *Principios de Química* (E. Reverté Ed.).
- Didier, V. J. (2010). Período de recuperación de la inversión (PRI): Revista Pymes futuro.
- Doménech, X., Wilson, F., Jardim, W., & Litter, M. (2010). Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*: Colección Documentos Ciemat.
- Dopar, M., Kusic, H., & Koprivanac, N. (2011). Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments *Chemical Engineering Journal*, 173(2), 267-279.
- Duesel, B. F., Gibbons, J. P., & Rutsch, M. J. (2007). Treatment of Spent Caustic Refinery Effluents. U.S. *Patent* 7 (pp. 214-290).
- Ellis, C. E. (1998). Wet air oxidation of refinery spent caustic. *Environ. Prog*, 17, 28-30.
- Fernández Alba, A. R., Letón García, P., Rosal García, R., Dorado Valiño, M., Villar Fernández, S., & Sanz García, J. M. (2006). *Tratamientos avanzados de aguas*

- residuales industriales*: Universidad de Alcalá, la Universidad Rey Juan Carlos y Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía.
- Fernández Oreja, A. (2010). *Tratamiento de aguas residuales mixtas para más de 100.000 habitantes equivalentes* (Tesis de Grado), Escola d' Enginyeria de Barcelona Est-E.T. Industrial, Barcelona.
- Fierro Franco, A., Guillermo León, J. F., Rodríguez González, J., & Conde Cotes, A. (2007). Tratamiento de sodas gastadas sifídricas *Ingeniería e investigación* (pp. 63-69). Madrid: Universidad Nacional de Madrid.
- Forero, J. E., Ortiz, O. P., & Ríos, F. (2005). Aplicación de procesos de oxidación avanzada como tratamiento de fenol en aguas residuales industriales de refinería *Ciencia, Tecnología y Futuro* (Vol. 3). Bucaramanga, Santander, Colombia
- García Figueruelo, C. (2016). *Procesos PP-WAO para el tratamiento de aguas residuales industriales*. (Tesis Doctoral), Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- García Ubeda, F. (2013). *Planta de producción de carbón activo*. (Tesis de Grado), Universidad de Zaragoza, España.
- Garret, D. (2001). *Sodium sulphate: Handbook of deposits, processing and use* (Primera ed.): Academic Press.
- Gernjak, W., Fuerhacker, M., Fernández, P., Blanco, J., & Malato, S. (2006). Solar photo fenton treatment process parameters and process control *Applied Catalysis B: Enviromental* (Vol. 64, pp. 121-130). Almería, España.
- Ghosh, P., Samanta, A. N., & Ray, S. (2010). COD reduction of petrochemical industry wastewater using Fenton's oxidation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88(6), 1021-1026.
- Gilpavas, E. (2008). Aplicación de la electroquímica en el tratamiento de aguas residuales. In E. Darío Arbeláez, L. M. Sierra Maya, C. White Ledoño, C. Oviedo Amézquita & P. A. Restrepo Torres (Eds.). Medellín, Colombia Universidad EAFIT.
- Gomez Quintero, C. (2011). *Fundamentos de Procesos Químicos para Ingeniería de Sistemas*. Mérida, Venezuela: Universidad de los Andes.
- González Alonso, S., Esteban Hernández, J., Valcárcel Rivera, Y., Hernández Barrera, V., & Gil de Miguel, A. (2010). Contaminación del agua en fuentes cercanas a campos petrolíferos de Bolivia. *Panam Salud Publica.*, 28(4), 235-243.
- González Labrada, K., Quesada Peñate, I., Julcour Lebigue, C., Delmas, H., Cruz González, G., & Jáuregui Haza, U. J. (2010). El empleo del ultrasonido en el tratamiento de aguas residuales *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41, 1-11.
- Guerrero Prieto, J., & Galeano Caraballo, L. (2017). *Aplicación de fotooxidación utilizando energía sostenible en la remoción de formaldehído presente en procesos de conservación de piezas anatómicas*. (Tesis de Grado), Universidad de La Salle Bogotá, Colombia.

- Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A., & Herrmann, J. M. (2005). Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. *International Journal of Photoenergy*, 7(1), 1-9.
- Hariz, I. B., Halleb, A., Adhoum, N., & Monser, L. (2013). Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation *Separation and Purification Technology* (Vol. 107).
- Hashemi, S. R., & Heidarinasab, A. (2012). Spent Caustic Bioregeneration by using *Thiobacillus denitrificans* Bacteria. *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 67, 417–419.
- Hawari, A., Ramadan, H., Abu-Reesh, I., & Ouederni, M. (2015). A comparative study of the treatment of ethylene plant spent caustic by neutralization and classical and advanced oxidation. *Journal of Environmental Management*, 151, 105–112. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.12.038>
- Hernández Rodríguez, E. S. (2013). *Degradación de la materia prima de un lixiviado de RSU mediante el proceso Co/PMs/UV en reactor batch*. (Tesis de Grado), Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas México D. F. Retrieved from <http://tesis.ipn.mx/bitstream/handle/123456789/16999/25-1-16564.pdf?sequence=1>
- Hernández Rodríguez, M., Otero Calvis, A., Falcón Hernandez, J., & Yperman, Y. (2017). Características fisicoquímicas del carbón activado de conchas de coco modificado con HNO₃ *Revista Cubana de Química*, 29(1), 26-38.
- Hervás Ramirez, L. (1999). *Técnicas de Prevención de la Generación de Suelos Contaminados: La Gestión de Residuos Peligrosos* (C. d. M. A. J. d. Andalucía Ed. Vol. Tomo 1).
- Huaman, F., & Davila Villar, N. (2007). Disposal of Spent Caustic at the Repsol YPF Refinery in La Pampilla, Peru *In Proceedings of the Environmental Conference*. Austin, TX, USA.
- Karimi, A., Fatehifar, E., Alizadeh, R., & Ahadzadeh, I. (2016). Regeneration and treatment of sulfidic spent caustic using analytic hierarchy process. *Environ. Heal. Eng. Manag*, 3, 203–208.
- Kavitha, V., & Palanivelu, K. (2004). The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. *Chemosphere*, 55(9), 1235-1243.
- Kolaczowski. (1999). Wet air oxidation: a review of process technologies and aspects in reactor desing. *Chemical Engineering Journal*, 73(2), 143-160.
- Kolaczowski, Beltran, F. J., Mclurgh, D. B., & Rivas, F. J. (1997). Wet Air Oxidation of Phenol: Factors that May Influence Global Kinetics *Process Safety and Environmental Protection* (Vol. 75, pp. 257-265).
- Kumfer, B., Felch, C., & Maugans, C. (2010). Wet air oxidation treatment of spent caustic in petroleum refineries *In Proceedings of the National Petroleum Refiners Association Conference* (Vol. 23, pp. 49–67). Phoenix, AZ, USA.

- Lee, J. H., Park, J. J., Seo, K. S., Choi, G. C., & Lee, T. H. (2013). Simultaneous autotrophic & heterotrophic denitrification by the injection of reformed spent sulfidic caustic (SSC) in a pilot-scale sewage treatment plant. *Korean J. Chem. Eng*, 30, 139–144.
- Levchuk, I., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2014). Overview of technologies for removal of methyl tert-butyl ether (MTBE) from water. *Science of The Total Environment*, 476-477, 415-433.
- Levec, J., & Pintar, A. (2007). Catalytic wet-air oxidation processes. *Catalysis Today*, 124(3-4), 172-184.
- Litter, M. (2005). Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación de agua San Martín: Editorial Escuela de Posgrado UNSAM.
- Lobelles, G. (2012). “Estrategia para uso racional del agua y su energía asociada, desde la perspectiva de la economía ecológica, para el proceso de refinación de petróleo”.
- Longman, F., & Anne, H. (1997). Water with Fixed Bed Catalytic Ozonation Process *Wat. Sci. Tech.* (Vol. 35, pp. 353-360).
- Lovato, M. E. (2010). *Cinética de la descomposición del Ozono y de su aplicación a la degradación de un compuesto modelo utilizando Ozono y Radiación Ultravioleta* (Tesis Doctoral), Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe.
- Luck, F. (1999). Wet air oxidation: past, present and future. *Catalysis Today*, 1(53), 81-91.
- Maciel, R., Sant’Anna, G. L., & Dezotti, M. (2004). Phenol removal from high salinity effluents using Fenton’s reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, 7(57), 71-719.
- Maldonado Nievas, C. A. (2018). *Evaluación técnica-económica de alternativas de tratamiento de las aguas oleosas generadas en planta refinadora de aceites lubricantes usados de Biofactor S.A - Ecuador* (Tesis de Grado), Universidad Técnica Federico Santa María Valparaíso, Chile.
- Marrugo, C. (2019). Crisis ambiental en la Bahía de Cienfuegos, Cuba: Atlas de Justicia Ambiental.
- Martínez Cuerda, B., Prehn Junquera, A., & Romero García, R. E. (2009). Oxidación húmeda con peróxido frente a la contaminación *Revista Técnica Industrial*, 279, 64-68.
- Mendez, R. (2008). Formulación y evaluación de proyectos *Icontec International* (Quinta ed.). Bogotá.
- Mishra, V. S., Mahajani, V. V., & Joshi, J. B. (1995). Wet air oxidation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(1), 2-48.
- MMAMRM. (2009). *Sistemas de Gestión y Tratamiento de Aguas y Gases Residuales en el Sector Químico*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., & Ein Mozaffari, F. (2009). An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *Int J Eng*, 3(2), 120-146.

- Mondeja, D., Ruiz, H., & Pons, A. (1987). *Termodinámica para ingenieros químicos* (ISPJAE Ed.). La Habana.
- Monge, S. B., Silva, A. M. T., & Bengoa, C. (2018). *Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales* (CYTED Ed.). España: RED TRITÓN.
- Morales Flores, O. (2014). *Opciones para el manejo, aprovechamiento y tratamiento de sosas gastadas provenientes de procesos de endulzamiento y neutralización de refinerías* (Ingeniería Química Tesis de Grado), Universidad Nacional Autónoma de México México.
- Mussatti, D. C. (2002). Estimación de costos: Conceptos y Metodología *Manual de Costos de Control de Contaminación del Aire de la EPA* (Sexta ed. ed.). EE.UU: Environmental Protection Agency.
- Nápoles Álvarez, J., Ábalos Rodríguez, A., Pérez Pompa, N., Marañón Reyes, A., & Díaz Franco, E. (2007). Impacto ambiental de la industria petrolífera de Santiago de Cuba. Caracterización. *Tecnología Química*, XXVII(2), 83-91.
- Nasr Esfahani, K., Farhadian, M., & Solaimany Nazar, A. R. (2019). Interaction effects of various reaction parameters on the treatment of sulfidic spent caustic through electro-photo-Fenton. *Int. J. Environ. Sci. Technol*, 16, 7165–7174.
- NC-521. (2007). VERTIMIENTO DE AGUAS RESIDUALES A LA ZONA COSTERA Y AGUAS MARINAS — ESPECIFICACIONES. La Habana, Cuba: Oficina Nacional de Normalización
- Nelson, W. L., & Farrar, G. L. (2012). Nelson-Farrar Quarterly Costimating: Indexes for selected equipment items. *Gas and oil journal*.
- Nelson, W. L., & Farrar, G. L. (2019). Nelson-Farrar Quarterly Costimating: Indexes for selected equipment items. *Gas and oil journal*.
- Neyens, E., & Baeyens, J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98(1-3), 33-50.
- Ospina Tello, S. R., & Lenis Mejía, C. A. (2016). *Procedimiento para la evaluación económica de proyectos en la etapa de formulación* (Tesis de Grado), Universidad de San Buenaventura, Santiago de Cali.
- Oturan, M. A., & Brillas, E. (2007). Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications *Portugaliae Electrochimica* (Vol. 25, pp. 1-18).
- Paredes Silva, R. A. (2016). *Anteproyecto de una planta de tratamiento de efluentes en una refinería de petróleo en la costa central del Perú*. (Tesis de Grado), Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa Arequipa, Perú.
- Parera, M. A. (2009). Guía práctica 6. Evaluación económica *Colección Ivàlua de guías prácticas sobre evaluación de políticas públicas*. Barcelona: Institut Català d'Avaluació de Polítiques Públiques.

- Park, J. J., Byun, I. G., Park, S. R., Lee, J. H., Park, S. H., Park, T. J., & Lee, T. H. (2009). Use of spent sulfidic caustic for autotrophic denitrification in the biological nitrogen removal processes: Lab-scale and pilot-scale experiments. *J. Ind. Eng. Chem*, 15, 316–322.
- Patiño, K., Arroyave, S., & Marín, J. (2011). Oxidación Electroquímica y Ozonización Aplicadas al Tratamiento de Aguas de Lavado de la Producción de Biodiesel. Medellín, Colombia: Universidad de Antioquia.
- Paulino, J. F., & Afonso, J. C. (2012). New strategies for treatment and reuse of spent fulfidic caustic from petroleum industry. *Quim. Nova*, 35(7), 1447-1452.
- Paz Chávez, A. L. (2013). *Balance de materia en unidades simples y múltiples con ayuda computacional*. (Tesis de Grado), Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- PDVSA. (2015). LEEPIC (Lineamientos para la Evaluación Económica de Proyectos de Inversión Capital) (Primera Ed. ed., pp. 10-22).
- Perathoner, S., & Centi, G. (2005). Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams. *Topics in Catalysis*, 33, 207-224.
- Peters, M. S., & Timmerhaus, K. D. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers* (4th ed.). United States: Advisory Board.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), 1-84.
- Pilamunga Viñán, Y. E. (2019). *Utilización de hidróxidos laminares dobles (HLDS) para el tratamiento de sosa gastada resultante de desulfuración de los combustibles en refinerías*. (Ingeniería Química Tesis de Grado), Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba, Ecuador.
- Pino Cortés, E., Montalvo, S., Huiliñir, C., Cubillos, F., & Gacitúa, J. (2020). Characteristics and Treatment of Wastewater from the Mercaptam Oxidation Process: A Comprehensive Review. *Processes*, 8(425), 1-23. doi: <http://doi.org/10.3390/pr8040425>
- Pontes, R. F., Moraes, J. E., Machulek, A. J., & Pinto, J. M. (2010). A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 402-413.
- Quici, N., & Litter, M. I. (2010). Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 4, 217-241.
- Raffo Lecca, E., & Ruiz Lizama, E. (2014). Caracterización de las aguas residuales y la demanda bioquímica de oxígeno *Industrial Data*, 17(1), 71-80.
- Ravikumar, J. X., & Gurol, M. D. (1994). Fenton's reagent as a chemical oxidant for soil contaminants. *In chemical oxidation. technologies for the nineties*, 2.
- Remtavares. (2008). Aplicación de la ozonización en el tratamiento de aguas: descripción y funcionamiento. Retrieved 10 de septiembre, 2021

- Reyes Yola, O., & Arias Lafargue, T. (2013). Prevención de la contaminación ambiental por el combinado cervecería-destilería "Hatuey". *Revista Anales de la Academia de Ciencias de Cuba*, 3(2).
- Ripoll, A. G. (2008). Aumento de biodegradabilidad y eliminación de plaguicidas en efluentes acuosos mediante métodos de oxidación avanzada. Valencia, España: Universidad Politécnica de Valencia.
- Ripoll Novales, M. (2004). *Propuesta de un modelo de evaluación económica de proyectos educativos*. (Tesis Doctoral), Universidad de Barcelona, Barcelona.
- Roche, H. (2013). Metodología general de formulación y evaluación económica de proyectos de inversión pública. Argentina: Universidad de la Republica de Argentina - Convenio OPP-UDELAR/FCEA. CEPAL. .
- Rodríguez, A., Letón, P., Rosal, R., Dorado, M., Villar, S., & Sanz, J. M. (2009). Tratamientos avanzados de aguas residuales *Informe de vigilancia tecnológica*. Madrid.
- Rodríguez Peña, M., & Barrera Díaz, C. E. (2020). *Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua* Toluca, Estado de México: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R. A., & Peñuela, G. A. (2014). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments A review. *Sciences of The Total Environment* (Vol. 478, pp. 201-225).
- Sabina Delgado, A. (2016). *Evaluación integral de la torre despojadora T-165 para recuperar las aguas sulfurosas en la refinería de Cienfuegos* (Tesis de Grado), Universidad de Cienfuegos "Carlos Rafael Rodríguez", Cienfuegos.
- Sabri, M. A., Ibrahim, T. H., Khamis, M. I., Nancarrow, P., & Hassan, M. F. (2018). Spent caustic treatment using hydrophobic room temperatures ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem*, 65, 325–333.
- Santiago, A. F., de Sousa, J. F., Benachour, M., & Rojas, L. O. A. (2011). Oxidación Húmeda de Fenoles con Catalizadores Fe-CeO₂, K-MnO₂/ CeO₂/Paligorsquita y Fe/Paligorsquita (Vol. 22, pp. 55-68). Brasil: Universidad Federal de Río Grande del Norte.
- Sarria, V. (2005). Los Procesos de Oxidación Avanzada *Hipótesis/Apuntes científicos Uniandinos* (Vol. 6).
- Scott, J., & Ollis, D. (1995). Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*, 14(2), 88-103.
- Seyedin, S., & Hassanzadeganroudsari, M. (2018). Evaluation of the Different Methods of Spent Caustic Treatment. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 5(2), 5275-5283.
- Sibello Hernández, R. (2016). Caracterización y evaluación de los residuales líquidos de la Refinería "Camilo Cienfuegos", Cuba. . *Revista Cubana de Química*, 28(2), 561-571.

- Sinnot, R. (2009). *Chemical Engineering Design Principles and Practice and Economics of Plant and Process Design*.
- Sipma, J., Svitelskaya, A., Van Der Mark, B., Hulshoff Pol, L. W., Lettinga, G., Buisman, C. J. N., & Janssen, A. J. H. (2004). Potentials of biological oxidation processes for the treatment of spent sulfidic caustics containing thiols. *Water Res*, 38, 4331–4340.
- Song, M. (2011). *Catalysis: Principles, Types and Applications*: Nova Science Publishers.
- Suárez Delfino, A. (2016). *Propuesta tecnológica para el tratamiento del efluente cáustico en la refinería de Cienfuegos*. (Trabajo de Grado), Universidad de Cienfuegos “Carlos Rafael Rodríguez”, Cienfuegos.
- Terán Solíz, M. C. (2016). *Estudio de la aplicación de procesos de oxidación avanzada a aguas contaminadas*. (Tesis de Grado), Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona, España.
- Toapanta Vargas, G. J. (2018). *Aplicación de peróxido de hidrógeno para el control de oídio (Oidium sp.) en el cultivo de mora (Rubus glaucus Benth.) bajo cubierta plástica*. (Tesis de Grado), Universidad Técnica de Ambato, Cevallos, Ecuador.
- Torres, R. A., Sarria, V., Torres, W., Péringer, P., & Pulgarín, C. (2003). Electrochemical treatment of industrial wastewater containing 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone: toward an electrochemicalbiological coupling. *Water Research*, 37(13), 3118-3124.
- Towler, G., & Sinnot, R. (2012). *Diseño en Ingeniería Química* (J. Costa Lopez, J. Bonet Ruiz, A. Pinto Llona & F. J. España Maraver, Trans. S. A. Editorial Reverté Ed. Quinta ed.). Barcelona, España.
- Ulrich, G. D. (1985). *Diseño y Economía de Procesos de Ingeniería Química* (P. Ríos Lara & J. Estrada Pinto, Trans.). México.
- Vallet Sánchez, A. (2013). *Síntesis y caracterización de catalizadores para la oxidación húmeda catalítica de colorantes y aguas residuales*. (Tesis Doctoral), Universidad Computense de Madrid, Madrid.
- Veerabhadraiah, G., Mallika, N., & Jindal, S. (2011). Spent caustic management: Remediation review *Hydrocarb. Process* (Vol. 90, pp. 41–46).
- Venkatesan, P., & Santhanalakshmi, J. (2012). Kinetics of oxidation of l-leucine by mono- and bimetallic gold and silver nanoparticles in hydrogen peroxide solution. *Chinese Journal of Catalysis*, 33, 1306-1311.
- Vermilyea, A. W., & Voelker, B. M. (2009). Photo-Fenton reaction at near neutral pH. *Environmental Science & Technology*, 43(18), 6927-6933.
- Villegas, A., & Serna, J. (2005). *Proceso de degradación del Ácido 2,4 Diclorofenoxiacético por medio de fotocatálisis*. (Tesis de Grado), Universidad EAFIT.
- Waquier, J. (1994). Procesos de endulzamiento. In T. P. France (Ed.), *El Refino del Petróleo* (pp. 399). París.
- Whan, K. Y., & Kyung-Yub, H. (2000). Effects of the reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Res*, 34(10).

Yu, J., & Savage, P. E. (2000). Phenol oxidation over CuO/Al₂O₃ in supercritical water. *Applied catalysis B: Environmental*, 28, 13.

ANEXOS



ANEXOS

Anexo 1: Composiciones de la sosa gastada **Fuente.** (Pino Cortés, Montalvo, Huiliñir, Cubillos, & Gacitúa, 2020)

Parámetros	Mixta	Sulfúricas	Fenólicas	Nafténicas	Referencia
pH	-	11-12,5	-	-	(Nasr Esfahani, Farhadian, & Solaimany Nazar, 2019)
	-	12-13,5	-	-	(Karimi, Fatehifar, Alizadeh, & Ahadzadeh, 2016)
	-	13,1-13,5	-	-	(Lee, Park, Seo, Choi, & Lee, 2013)
	7,5-13	-	-	-	(Al Jabari, 2012)
	-	11,2-13	-	-	(De Graaff, Klok, Bijmans, Muyzer, & Janssen, 2012)
	-	12-14	12-14	12-14	(Veerabhadraiah et al., 2011)
	-	13,1-13,5	-	-	(Park et al., 2009)
	-	13-14	12-14	12-14	(Alnaizy, 2008; Duesel, Gibbons, & Rutsch, 2007)
DQO (g O ₂ /L)	-	11,6-12,5	-	-	(Sipma et al., 2004)
	-	7,5-60	-	-	(Nasr Esfahani et al., 2019)
	-	60,3-68,1	-	-	(Sabri, Ibrahim, Khamis, Nancarrow, & Hassan, 2018)
	-	100-200	-	-	(Karimi et al., 2016; Sabri et al., 2018)
	-	20-60	-	-	(Ben Hariz, Halleb, Adhoum, & Monser, 2013)
	13,1-98,8	-	-	-	(Al Jabari, 2012)
	49,3*	62,7	-	-	(Kumfer, Felch, & Maugans, 2010)
	74	-	-	-	(Kumfer et al., 2010)
	261	-	-	-	(Ahmad, 2010)
	-	5-90	50-100	150-240	(Huaman & Davila Villar, 2007)
TOC (g C/L)	-	66,7-156,5	-	-	(Sipma et al., 2004)
	-	-	-	-	(Ellis, 1998)
	1,6-23,6	6-20	-	-	(Ben Hariz et al., 2013)
	92	-	-	-	(Al Jabari, 2012)
	-	-	-	-	(Ahmad, 2010)
	-	7,6	-	-	(Kumfer et al., 2010)

	- -	1-1,6 2-3	- 24-60	- 10-24	(Park et al., 2009) (Huaman & Davila Villar, 2007)
BDO ₅ (mg O ₂ /L)	- 20 100*	5 000-10 000 18 100	- -	- -	(Ben Hariz et al., 2013) (Kumfer et al., 2010)
Sulfuros (mg/L)	- - - 6 500-22 500 - 8040 - - - - 24 000	5 000-20 000 80-90 34 500 - 5 100-7 700 17 800 15 200-17 600 2 000-52 000 - 30 600-66 800	- - - - - - - - 0-63 0-1 -	- - - - - - - - -< 1 0,1 -	(Nasr Esfahani et al., 2019) (Karimi et al., 2016) (Ben Hariz et al., 2013) (Al Jabari, 2012; Nasr Esfahani et al., 2019) (Kumfer et al., 2010) (Kumfer et al., 2010) (Park et al., 2009) (Huaman & Davila Villar, 2007) (Duesel et al., 2007) (Sipma et al., 2004) (Ellis, 1998)
Sulfuros (% en peso)	- - 1,4 - - - - - 1,6-20	1-4 0,5-4 - 0,5-4 0,5-4 0-5 2-300 0-2 000 -	- 0-1 - 0-4 - - - - -	- 0-0,1 - 0-0,1 - - - - -	(Ben Hariz et al., 2013) (Veerabhadraiah et al., 2011) (Ahmad, 2010) (Duesel et al., 2007) (Hawari et al., 2015) (Nasr Esfahani et al., 2019) (Karimi et al., 2016) (Ben Hariz et al., 2013) (Al Jabari, 2012)
Fenoles (mg/L)	1990* 6110 - 540	- - 1,8-33,8 -	- - - -	- - - -	(Kumfer et al., 2010) (Kumfer et al., 2010) (Park et al., 2009) (Ellis, 1998)

	-	0-30 000	-	-	(Karimi et al., 2016)
Mercaptanos (mg/L)	- 1 800 -	0,1-4** 9 800 0-30 000	- - 0-5 400	- - < 30	(Ben Hariz et al., 2013) (Kumfer et al., 2010) (Huaman & Davila Villar, 2007)
Benceno (mg/L)	- - -	47-780 7,8-63,1 600	- - -	- - -	(Nasr Esfahani et al., 2019) (Park et al., 2009) (Sipma et al., 2004)
Tolueno (mg/L)	- -	0,2-7,8 360	- -	- -	(Park et al., 2009) (Sipma et al., 2004)
Ácidos crecílicos (% en peso)	- -	- 0-4	10-25 2-25	0-3 0-3	(Veerabhadraiah et al., 2011) (Duesel et al., 2007; Hawari et al., 2015)
Ácidos nafténicos (% en peso)	- 19 700***	- -	- -	2-15 -	(Duesel et al., 2007; Hawari et al., 2015; Veerabhadraiah et al., 2011) (Kumfer et al., 2010)
NaOH (% en peso)	- - 2-2,9 - - -	4-5 7,5 - 11,1 2-10 2-10	- - - - 10-15 1-5	- - - - 1-4 1-4	(Karimi et al., 2016) (Ben Hariz et al., 2013) (Al Jabari, 2012) (Hashemi & Heidarinasab, 2012) (Veerabhadraiah et al., 2011) (Duesel et al., 2007; Hawari et al., 2015)
Carbonatos (% en peso)	2-2,9 - -	- 0-4 -	- 0-0,5 0-0,5	- - -	(Al Jabari, 2012) (Duesel et al., 2007; Veerabhadraiah et al., 2011) (Hawari et al., 2015)

Anexo 2: Procesamiento del flujo de caja para determinar el VAN, TIR y PRI. **Fuente.** Elaboración propia

Años	1	2	3	4	5
Producción (kg/año)	348 110 331,29	391 624 22,70	435 137 914,11	435 137 14,11	435 137 14,11
Ingresos (\$/año)	174 055 165,64	195 812 61,35	217 568 957,06	217 568 57,06	217 568 57,06
Costos variables (\$/año)	65 898 086,97	74 135 347,85	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72
Depreciación (\$/año)	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10
Beneficios (\$/año)	40 337 748,27	62 094 643,97	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68
Imp*Beneficios (30%*Benef)	12 101 324,48	18 628 393,19	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90
Ingresos netos	28 236 423,79	43 466 250,78	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77
Flujo de caja	30 674 957,88	45 904 784,88	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87
Factor de actualización	0,9091	0,8264	0,7513	0,6830	0,6209
Flujo de caja actualizado	27 886 325,35	37 937 838,74	45 931 338,75	41 755 762,50	37 959 784,09
VAN	-28 199 958,87	97 37 879,87	55 669 218,62	97 424 981,11	135 384 65,20

Años	6	7	8	9	10
Producción (kg/año)	435 137 914,11	435 137 914,11	435 137 914,11	435 137 914,11	435 137 914,11
Ingresos (\$/año)	217 568 957,06	217 568 957,06	217 568 957,06	217 568 957,06	217 568 957,06
Costos variables (\$/año)	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72
Depreciación (\$/año)	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10
Beneficios (\$/año)	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68
Imp*Beneficios (30%*Benef)	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90
Ingresos netos	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77
Flujo de caja	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87
Factor de actualización	0,5645	0,5132	0,4665	0,4241	0,3855
Flujo de caja actualizado	34 508 894,62	31 371 722,39	28 519 747,62	25 927 043,29	23 570 039,36
VAN	169 893 659,83	201 265 382,21	229 785 129,84	255 712 173,13	279 282 212,49

Continuación del Anexo 2

Años	11	12	13	14	15
Producción (kg/año)	435 137 914,11	435 137 914,11	435 137 914,11	435 137 914,11	435 137 914,11
Ingresos (\$/año)	217 568 957,06	217 568 957,06	217 568 957,06	217 568 957,06	217 568 957,06
Costos variables (\$/año)	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72
Depreciación (\$/año)	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10
Beneficios (\$/año)	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68
Imp*Beneficios (30%*Benef)	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90
Ingresos netos	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77
Flujo de caja	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87
Factor de actualización	0,3505	0,3186	0,2897	0,2633	0,2394
Flujo de caja actualizado	214 273 08,51	194 793 71,37	177 085 19,43	16 098 654,03	14 635 140,02
VAN	300 709 521,00	320 188 892,37	337 897 411,79	353 996 065,82	368 631 205,84

Años	16	17	18	19	20
Producción (kg/año)	435 137 14,11	435 137 914,11	435 137 14,11	435 137 914,11	435 137 14,11
Ingresos (\$/año)	217 568 57,06	217 568 957,06	217 568 57,06	217 568 957,06	217 568 57,06
Costos variables (\$/año)	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72	82 372 608,72
Depreciación (\$/año)	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10	2 438 534,10
Beneficios (\$/año)	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68	83 851 539,68
Imp*Beneficios (30%*Benef)	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90	25 155 461,90
Ingresos netos	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77	58 696 077,77
Flujo de caja	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87	61 134 611,87
Factor de actualización	0,2176	0,1978	0,1799	0,1635	0,1486
Flujo de caja actualizado	13 304 672,75	12 095 157,04	10 995 597,31	9 995 997,56	9 087 270,51
VAN	381 935 78,59	394 031 035,63	405 026 32,95	415 022 630,50	424 109 01,01