UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Aplicación de la metodología de evaluación termoeconómica en tratamientos termoquímicos en atmósfera gaseosa al vacío como instrumento para medición de la productividad

Andrés Mauricio Díaz Melgarejo

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Sistemas e Industrial

Bogotá, Colombia

2012

Aplicación de la metodología de evaluación termoeconómica en tratamientos termoquímicos en atmósfera gaseosa al vacío como instrumento para medición de la productividad

Andrés Mauricio Díaz Melgarejo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Industrial

Director (a):

Msc. Héctor Cifuentes Aya

Línea de Investigación:

Productividad y Competitividad

Grupo de Investigación:

Productividad, Competitividad y Calidad

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Sistemas e Industrial

Bogotá, Colombia

2012

A mis padres y hermanas por el apoyo y los consejos brindados

Agradecimientos

Al director de tesis, Msc Héctor Cifuentes, por la asesoría, apoyo y motivación para el desarrollo de este trabajo.

A la facultad de Ingeniería por el soporte institucional brindado, y a todas las personas que han estado pendientes en el cumplimiento de este propósito.

Resumen

Se evaluaron las pérdidas económicas en la tecnología de recubrimientos superficiales termoquímicos en atmósfera gaseosa al vacío, a partir de un análisis termoeconómico y exergético del sistema, para desarrollar planes de mejoramiento de productividad. El análisis inicia con el planteamiento del sistema y el modelo termodinámico que lo representa, luego se describieron los flujos de materia y energía presentes en el proceso, se realizó un balance de exergía y se asociaron costos para calcular su eficiencia exergética.

Palabras clave: Termoeconomía, Exergía, Tratamientos termoquímicos, Productividad

Abstract

The economic losses in surface coating technology atmosphere thermochemical gas vacuum is assessed, from exergy analysis and thermoeconomics of the system, to develop plans for improving productivity. The analysis starts with approach system and thermodynamic model that represents it, and then describes the flows of matter and energy present in the process; it performed an exergy balance and associated costs to calculate the second law efficiency.

Keywords: Thermoeconomics, Exergy, Thermochemicals Treatments, Productivity

Contenido

Pág.

Resumen ..... **IX**

Lista de figuras ..... **XII**

Lista de tablas ..... **XIII**

Introducción **15**

1. ANTECEDENTES **17**

2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA **23**
2.1 Proceso 24
2.2 Aplicaciones 24
2.3 Subsistemas y componentes 25
2.4 Operaciones 26
2.4.1 Montaje Probeta 28
2.4.2 Tratamiento 28
2.4.3 Enfriamiento probeta 28

3. EVALUACIÓN TERMOECONÓMICA DEL SISTEMA **29**
3.1 Modelo termoeconómico del sistema 29
3.2 Análisis Exergético 30
3.3 Costo exergético 33

4. RESULTADOS **35**
4.1 Plan de Mejoramiento de Productividad 37

5. Conclusiones **41**

A. Anexo: Exergía, Análisis energético y exergético **43**

B. Anexo: Variables de evaluación **47**

Bibliografía **51**

Lista de figuras

Pág.

Figura 2-1: Flujo de gases en el tratamiento termoquímico 23

Figura 2-2: Diagrama esquemático del proceso 26

Figura 2-3: Flujograma 27

Figura 3-1: Modelo termoeconómico del sistema 30

Lista de tablas

Pág.

Tabla 3-1: Flujos de exergía en el tratamiento termoquímico 31

Tabla 4-1: Resumen de flujos de exergía en el tratamiento termoquímico 36

Tabla 4-2: Resumen de los costos en el tratamiento termoquímico 37

Tabla B-1: Características de un Horno Industrial 48

Tabla B-2: Exergía Química de elementos 49

Introducción

La evaluación de diferentes sistemas o procesos se ha basado convencionalmente en parámetros tales como desempeño, eficiencia, economía y seguridad. Aspectos como impacto ambiental y escasez de recursos han hecho más compleja esta evaluación, constituyéndose en un reto significativo para la ingeniería. Debido a que los recursos naturales son finitos y las demandas de energía son crecientes, es de especial importancia entender como estos recursos y energía se degradan, con el objetivo de mejorar los sistemas desde el punto de vista tecnológico [1]. Para ello, se han desarrollado metodologías orientadas a la optimización de sistemas energéticos, las cuales se han aplicado a grandes industrias y ocasionalmente a unidades de pequeña o mediana escala, por las dificultades en el manejo de variables continuas como la demanda de energía y el reducido margen de ahorro de energía y emisión [2].

También se han desarrollado técnicas de evaluación con base en la segunda ley de la termodinámica que permite ubicar y cuantificar irreversibilidades en el proceso de producción, e identificar que partes del sistema y de qué manera aporta a la ineficiencia global [3]. Una de ellas es la termoeconomía que, como metodología de evaluación, combina la segunda ley de la termodinámica con la economía mediante la aplicación del costo de exergía; propiedad que estima la calidad de la energía, para obtener una mejor gestión de producción con una operación más efectiva de costo [4]. De las conclusiones derivadas de estas evaluaciones, se pueden minimizar los costos a partir de la reducción de pérdidas exergéticas generadas por imperfecciones termodinámicas [5]. Actualmente esta metodología es considera una poderosa herramienta para el estudio y optimización de diferentes tipos de sistemas relacionados con energía [6].

Existen procesos de alto consumo energético como los tratamientos termoquímicos que por su diseño presentan pérdidas económicas y por ende una disminución en productividad y competitividad del proceso, estás perdidas no han sido cuantificadas desde el punto de vista de la Termodinámica que permita evaluar este consumo energético para determinar los puntos críticos del proceso.

El objetivo general de este trabajo es evaluar las pérdidas económicas en la tecnología de recubrimientos superficiales termoquímicos en Atmósfera gaseosa al vacío, a partir de un análisis termoeconómico y exergético del sistema para desarrollar planes de mejoramiento de productividad, mediante el cumplimiento de los siguientes objetivos específicos; Delimitar los sistemas a evaluar (atmósfera gaseosa) mediante recopilación de datos, condiciones y componentes, establecer el modelo termodinámico del sistema basado en el concepto producto-energía, definiendo la interacción productiva de sus componentes, efectuar el análisis exegético para predecir el desempeño termodinámico del sistema, para realizar la evaluación termoeconómica del sistema de acuerdo con los criterios establecidos.

En el presente documento se describen las metodologías de evaluación del consumo energético en sistemas y procesos, posteriormente se hace énfasis en la estructura de la evaluación termoeconómica, definiendo las etapas necesarias para su realización, como la construcción de un modelo termoeconómico, realización del análisis exergético y definición del costo de exergía. Se presentan los sectores donde se ha aplicado la evaluación termoeconómica, y se muestra su implementación en los tratamientos termoquímicos en el sector de materiales.

1. ANTECEDENTES

La termoeconomía ha sido aplicada principalmente para evaluar el desempeño de plantas generadoras de electricidad, estableciendo su eficiencia total e identificando la destrucción de exergía en ella [7], asociando costos exergéticos para cada componente de la planta [8], comparando varios combustibles en la misma planta; carbón, petróleo y energía nuclear, indicando la correlación entre los costos de capital y las pérdidas energéticas [9, 10], evaluando diferentes condiciones de operación variando el flujo de masa, temperatura y presión [3]. Se han propuesto varios diagnósticos termoeconómicos, donde se definen un estado de prueba, un estado de referencia y una técnica de comparación, como los indicadores de impacto de combustible y analizando las disfunciones generadas por malfunciones de los componentes del sistema [11, 12], haciendo un seguimiento durante 6 años para identificar causas de variación en el consumo de combustible, por degradación, reparación o sustitución de componentes, así como por calidad del combustible, condiciones ambientales y estrategia de operación [13]. Se ha desarrollado una metodología basada en las cantidades de exergía, costos, energía y masa, referenciada como EXCEM [14]. También se ha medido su impacto económico y ambiental [15]. Se han diseñado diferentes algoritmos y modelos de optimización utilizando variables relacionadas con exergía [16, 17].

Los procesos de cogeneración y trigeneración producen electricidad, calor y frío desde la misma planta. Se han caracterizado detalladamente mediante análisis exergético estructurado, el cual permite la determinación y cuantificación de las pérdidas en los subsistemas y unidades mediante la definición de coeficientes apropiados para evaluación: coeficiente de pérdida, factor de significancia, componente de pérdida, y la eficiencia exergética total [18], así como la utilización de la teoría estructural de la termoeconomía y el concepto de combustible-producto; para crear este producto que

está en términos de exergía, se requiere el consumo de un flujo de exergía denominado combustible [4]. Se han estimado los costos termoeconómicos de residuos generados en estos sistemas [19, 20]. También se ha planteado un modelo en condiciones de demanda variable, cuando el sistema produce diferentes cantidades dependiendo de las necesidades de consumo [2, 21] y como en las otras aplicaciones, también se han planteado modelos de optimización matemática [22, 23], optimización global del proceso mediante programación [24], con funciones objetivos definidos a partir de criterios como el factor de utilización de energía, eficiencia térmica artificial y eficiencia exergética [25], para encontrar el mínimo costos eléctrico equivalente, el cual se determina desde el costo unitario de energía entrante más los costos anuales del capital invertido [26], así como la aplicación de una metodología iterativa integrada con un simulador profesional, como una alternativa a las técnicas matemáticas de optimización convencionales [27].

Los sistemas de refrigeración también han sido analizados y optimizados utilizando la teoría de costo exergético, para minimizar los costos económicos de todos sus flujos internos y productos [28], elaborando un modelo para el ciclo de refrigeración combinado [29], también fraccionando la destrucción de exergía del sistema en parte endógena obtenida por un componente operando en su eficiencia real y exógena de un componente cuando es generada por irreversibilidades de otros componentes y la estructura del sistema global, así como las pérdidas evitables e inevitables las cuales no pueden ser eliminadas con la tecnología actual [30]. Estas plantas son utilizadas en procesos químicos industriales para generar frío esencial en diferentes etapas del proceso como la producción de etileno y propileno, donde se calculan las pérdidas exergéticas y se proponen cambios en las variables operacionales usadas en el ciclo como la temperatura de éxito en cada corriente del proceso [31] definiendo parámetros termoeconómicos para un sistema de túnel de aire subterráneo como la eficiencia exergética, exergía específica y exergía promedio de cada componente y las pérdidas exergéticas [32], o como un componente para sistemas de generación de electricidad [33].

El uso del enfoque exergético para el análisis de pérdidas de energía en sistemas criogénicos no es completamente apropiado debido en este caso a que surgen un numero de inconsistencias e incompatibilidades con los principios clásicos y conceptos

de análisis termodinámico. Por lo tanto no es adecuado el uso del término exergía del frío. Es productivo para análisis de sistemas con alta temperatura pero no lo es para sistemas con temperaturas muy bajas [34].

En plantas de separación y destilación se ha planteado un método exergético desarrollado desde el concepto de idealización, donde se incorpora la destrucción de exergía intrínseca y extrínseca al análisis y optimización del proceso [35]. Los procesos de mezcla son altamente irreversibles, y por lo tanto pueden ocurrir espontáneamente en natura, caso contrario los procesos reversibles como los de separación no pueden ocurrir espontáneamente, para ello se ha desarrollado la teoría del trabajo de separación mínima y el parámetro de la mínima fuerza de separación de producto en una destilación típica de cuatro productos [36], otro caso de aplicación es un sistema de separación aromática [37].

Otros procesos evaluados con termoeconomía han sido el procesamiento de ácido fosfórico, teniendo en cuenta pérdidas de exergía química y física, se proponen dos indicadores: Fuerza motriz del proceso considerada como las pérdidas internas de exergía del flujo de proceso con la utilización más razonable de energía y potencial de ahorro de energía [38], así como en la producción de cemento y materiales para construcción, obteniendo un balance general de exergía para un sistema abierto, asumiendo que la temperatura ambiente tiene una variación sinodal [39], minimizando el consumo de combustible como principal factor en el costo de producción, calculando su eficiencia y efectividad exergética [40], el análisis de procesos en términos de características exergéticas es más eficiente que en términos de parámetros térmicos en la industria de materiales de construcción, puesto que se evalúa el grado de transferencia y conversión de calor y energía, dependiendo de parámetros ambientales como la composición química, temperatura y presión [41], estableciendo los componentes o subsistemas con las mayores irreversibilidades en la producción de papel [42], sistemas geotérmicos [6, 43], intercambiadores de calor [44, 45], así como el almacenamiento de calor térmico latente [46].

Se han planteado modelos para optimizar ciclos de máquinas de vapor [47], combinando con un algoritmo genético para optimizar un sistema de ciclo combinado integrado solar [48]. Se describen los principios usados en una propuesta unificada para llevar a cabo un análisis exergético de los procesos en los cuales el combustible es utilizado y el calor alimentado a un cuerpo de trabajo, calculando las pérdidas exergéticas [49].

En aplicaciones industriales, se ha hecho un estudio técnico y energético del procesamiento de gases en la producción de Zinc usando la exergía de flujos de materiales para estimar los parámetros de balance con el entorno, lo que permite determinar mejoras termodinámicas del sistema, como calcular las irreversibilidades y las pérdidas de energía disponible debido a procesos irreversibles en el equipo [50]. También se han estimado flujos de exergía química en los procesos de las industrias de acero, aluminio, cobre y plomo [51] así como en combustibles y derivados del petróleo [52]. Se ha evaluado la eficiencia y generación de entropía de un proceso de aleación de superficie con láser, a partir del análisis exergético del proceso [53]. Así como una evaluación termoeconómica del proceso de fraccionamiento de agua termoquímica mediante un ciclo de cobre y cloro (Cu-Cl); se descompone el agua en oxígeno e hidrógeno, a través de los compuestos de cobre y cloro. El calor es transferido entre varias reacciones endotérmicas y exotérmicas en el ciclo Cu-Cl, a través de intercambiadores de calor que suministran o recuperan calor desde procesos individuales [1, 54].

Un modelo de equilibrio químico es desarrollado, compara las eficiencias energéticas y exergéticas para un kilogramo de biomasa. La eficiencia exergética representa la tasa entre los flujos de exergía física y química dentro y fuera del sistema [55]. Se ha optimizado el proceso de reciclaje de zinc, el cual es un proceso con presencia de multifases y posibles condiciones de no equilibrio, donde se utiliza de una manera sistemática el análisis de eficiencia del proceso basado en exergía. Para calcular la exergía del sistema se requiere de una metodología para la descripción de los flujos con base en la composición de equilibrio de fase [56]. Modelo de costo termoeconómico aplicado a una unidad de turbina de generación de gas marino, para generar arreglos y optimización [57].

El concepto de exergía se ha tomado como una medida unificada de la desviación de un sistema de su ambiente, por lo tanto se han desarrollado métodos de evaluación en la calidad del agua, con base en su exergía química [58], evaluación de plantas de tratamiento de aguas residuales [59, 60]. Se puede medir la eficiencia de una región o sector productivo en un país de acuerdo con el flujo de materiales y energías en unidades de exergía, como en Jharkhand, India [61], analizando el comportamiento de la sociedad China entre los años 2000 – 2005, evaluando la eficiencia de siete sectores productivos y sus problemas de sostenibilidad [62], así como la provincia de Siena, en Italia [63], o el sector residencial de Turkía durante los años 1991 – 2001, evaluando la destrucción exergética por el consumo energético [64]. Exergía como medida para identificar y explorar los beneficios de energías sostenibles y tecnologías. Se desarrolla un nuevo índice de sostenibilidad con base en la eficiencia exergética [65], la cual también se define como una medida científica natural de economía [66], y se hace la medición del impacto ambiental de procesos como la producción de hidrógeno [1, 67], procesos petroquímicos [68], considerando los efectos potenciales sobre el ambiente causado por flujos de masa, energía y exergía mediante la polución y perturbación ambiental, disipación de energía y destrucción exergética aplicada a la cadena de producción de ácido en Colombia [69], y la utilización racional de recursos naturales [70].

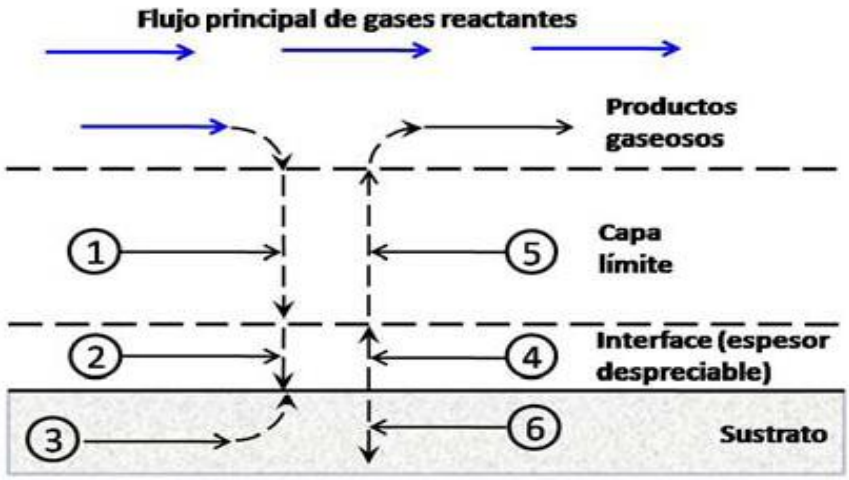
Después de hacer esta revisión bibliográfica y analizar cada evaluación de la termoeconomía, se evidencia que no ha sido aplicada para los tratamientos termoquímicos, por ello se sugiere esta metodología para cuantificar la eficiencia energética del proceso, y poder así desarrollar planes de mejoramiento de productividad.

2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

Se define el sistema como la interacción gas-sólido que se desarrolla en el proceso de tratamiento termoquímico, presentado en la figura 2-1, los elementos constitutivos de este sistema son:

- Un sustrato al cual se desea realizar una transformación superficial
- Una atmósfera constituida por uno o más compuestos portadores de especies atómicas de interés.

Figura 2-1: Flujo de gases en el tratamiento termoquímico



Ingreso de gases portadores (reactantes)

1. Difusión de gases a través de una capa límite
2. Adsorción de los reactantes por sitios activos de la superficie del sustrato.
3. Reacción química
4. Recombinación de diferentes especies atómicas y desorción de productos
5. Difusión de productos de la interface gas-sustrato a la corriente fluida de la atmósfera de la cámara.
6. Difusión de especies atómicas dentro del sustrato.

2.1 Proceso

Tratamiento termoquímico de nitruración gaseosa en vacío de H13 cromado electrolíticamente, proceso al que se somete el sistema de acero AISIH13 recubierto con cromo electrolítico con el objetivo de modificar su microestructura y mejorar propiedades electroquímicas y mecánicas (resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, microdureza). En este tratamiento interviene un gas portador de nitrógeno, el cual a partir de fenómenos de quimisorción y difusión reactiva transforma la superficie y subsuperficie de cromo en compuestos tipo nitruro de cromo (Cr X N). El sistema se calienta a una temperatura que permite la disociación del gas portador (N2 o NH3) por contacto con la superficie caliente del cromo electrolítico con obtención de átomos de N que transforman el sistema hacia compuesto CrxN.

Para obtener estas propiedades, se requiere control del proceso y el conocimiento de la relación entre composición, temperatura y presión del medio usado, así como la estructura de la capa superficial producida.

En este proceso, la principal fuerza conductora para la difusión es impuesta por la atmósfera gaseosa y corresponde a la actividad de esta especie, que a su vez se relaciona con el potencial químico. El potencial químico es la variable que permite describir tanto el equilibrio termodinámico entre el medio gaseoso y la capa producida en el sustrato como la cinética del proceso.

2.2 Aplicaciones

-Aceros sometidos a ambientes agresivos con alta humedad o temperatura con ataques químicos (cloruros, soda caústica, sulfuros, etc)
-Aceros sometidos a alta fricción con requerimientos de elevada resistencia al desgaste.
-Matrices para extrusión.
-Moldes, correderas, postizos, utilizados en inyección de plástico.

-En general cualquier pieza que requiera resistencia al desgaste

Materiales:
-Acero H13 recubierto con cromo electrolítico
-Nitrógeno N2
-Amoníaco NH3

2.3 Subsistemas y componentes

-Sistema de calentamiento: Su función es convertir la energía eléctrica en calor requerido por medio de resistencias para permitir las transformaciones químicas requeridas en el tratamiento; está compuesto de resistencias, aislamiento térmico y sistema eléctrico.

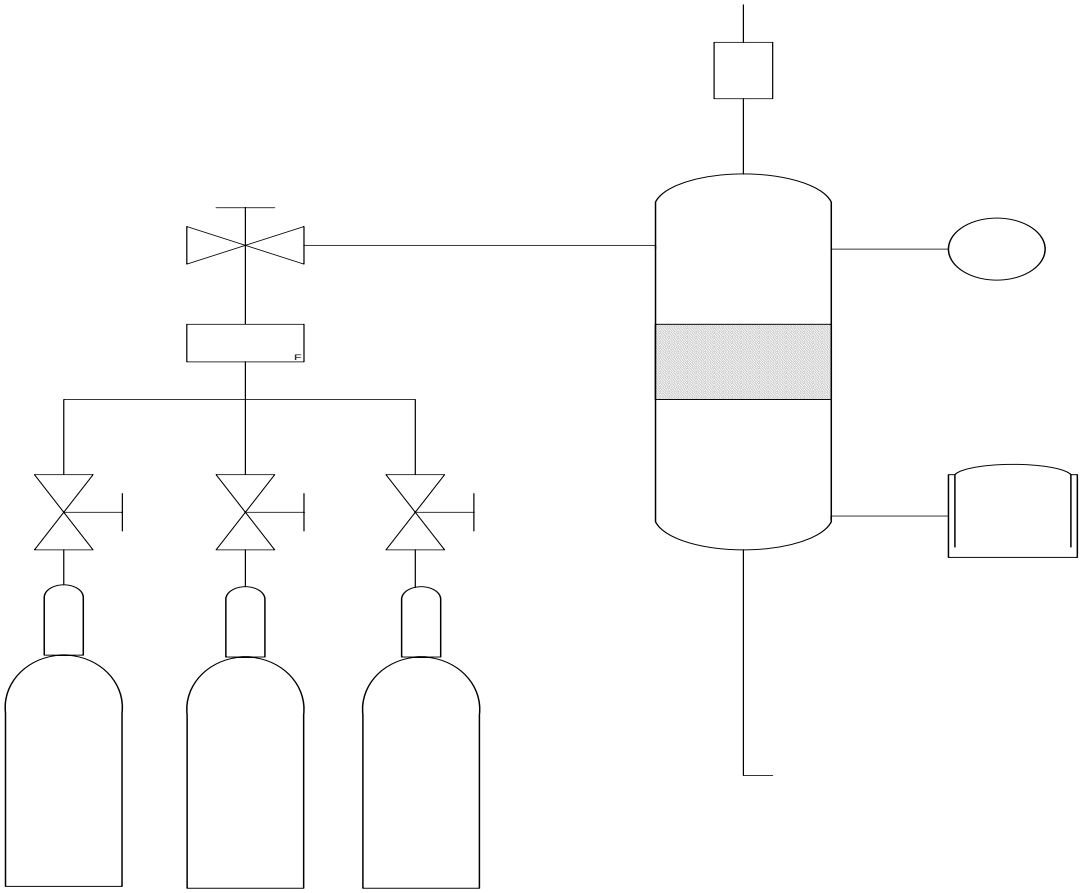
-Sistema de alimentación de gas: Su función es el suministro continuo de gas requerido en el tratamiento (N2 o NH3) compuesto por cilindros de almacenamiento del gas, tubería de conducción, “seemless” electropulida, sistema de selección de gas y tuberías de acceso a la cámara y de salida de gases residuales.

-Sistema de control: Su función es a partir de la programación de los parámetros de proceso (temperatura, tiempo, gas precursor de N) activar el sistema de calentamiento y alimentación al proceso; monitorear las variables de proceso (temperatura de operación en la cámara y tiempo). Está compuesto por el control PLC, módulo de adquisición de datos, flujómetro, válvulas de gas. De otra parte, el flujo en ml/min se ajusta manualmente y la presión de vacío es medida con un vacuómetro.

-Sistema de extracción de gases y vacío: Su función es extraer el gas contenido en la cámara del horno previo al tratamiento. Está compuesto por la bomba mecánica de vacío y tubos de acceso y salida de flujo.

-Sistema de refrigeración: Su función es disminuir temperatura en regiones superior e inferior del horno para evitar concentración de calor. Opera con mangueras y serpentines en cadena.

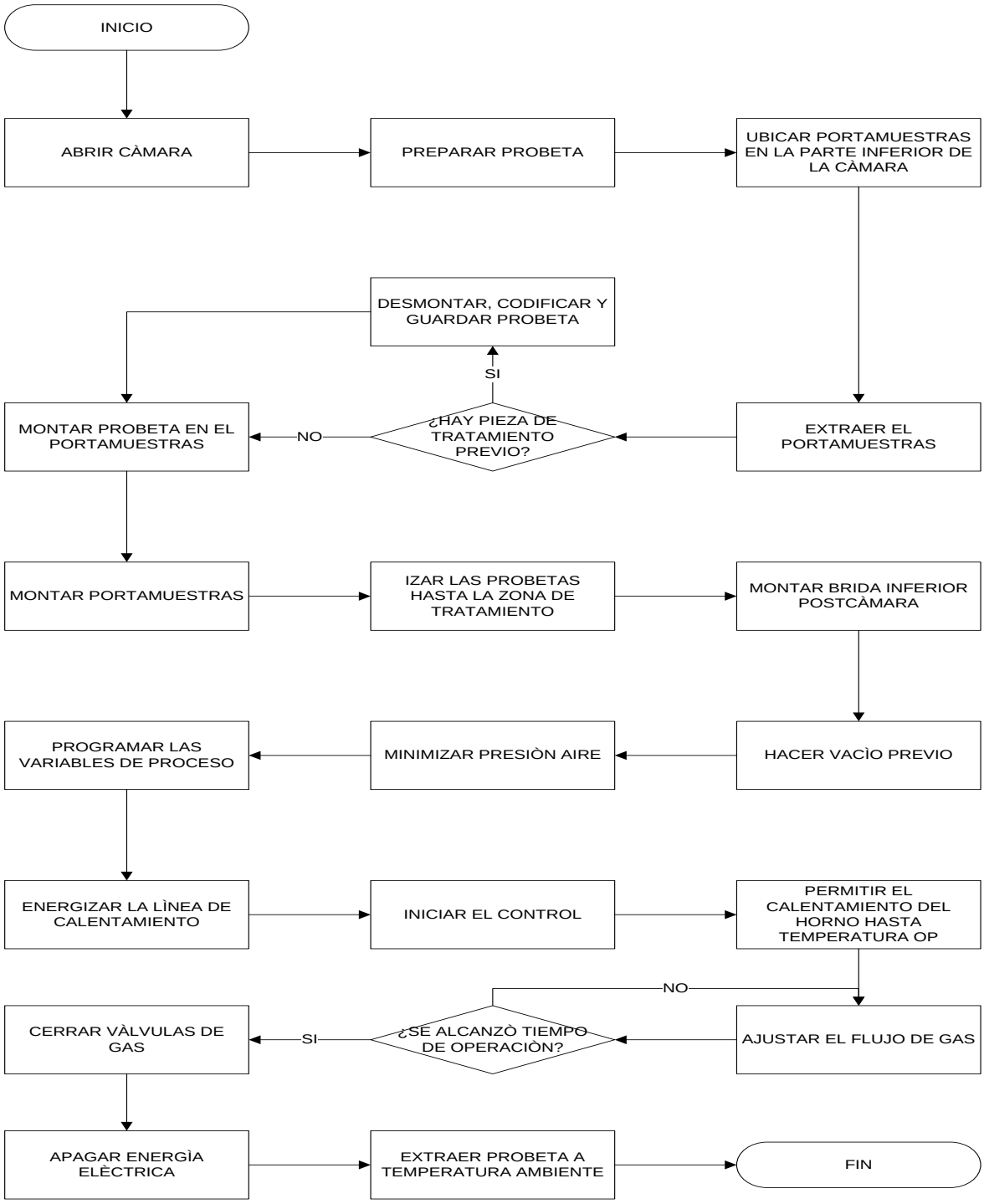
Figura 2-2: Diagrama esquemático del proceso



2.4 Operaciones

Las operaciones que se describen a continuación están ilustradas en la gráfica 2.3, como las actividades requeridas para los tratamientos termoquímicos.

Figura 2-3: Flujograma



2.4.1 Montaje Probeta

Se abre la cámara de vacío, quitando la brida inferior de la postcámara, luego se alista la probeta a montar (desengrasada con acetona y enjuagada con isopropanol con ultrasonido, un minuto cada operación), ubicando el portamuestras en la parte inferior de la cámara por desplazamiento del manipulador magnético lineal, posteriormente se extrae el portamuestras (en el evento que se haya realizado con tratamiento térmico previo, desmontar las probetas tratadas, codificar y guardar protegiendo de la humedad), después se monta la probeta en el portamuestras, luego se monta el portamuestras en el extremo inferior del manipulador magnético, después se izan las probetas hasta la zona de tratamiento, se monta la brida inferior de la postcámara, se hace vacío previo (base), Minimizando la presión del aire, generalmente hasta 0.025 Torr.

2.4.2 Tratamiento

Después de montada la probeta, se programa a través de la interfase del control automático, las variables de proceso (T, t, y gas 1: C_2H_2, 2: N_2, 3: NH_3), luego se Energiza la línea de calentamiento de resistencias, se arranca el control para permitir el calentamiento del horno hasta la temperatura de operación. Cuando la temperatura de tratamiento se alcanza, el control da acceso al flujo del gas seleccionado, luego se ajusta manualmente el flujo 100 ml/min. El conteo del tiempo de tratamiento inicia con el flujo del gas y cuando se cumple el tiempo de tratamiento el proceso termina.

2.4.3 Enfriamiento probeta

Después de terminado el tratamiento, se cierran las válvulas de gas, se apaga la energía eléctrica, se deja enfriar horno, para extraer la probeta a temperatura ambiente.

3. EVALUACIÓN TERMOECONÓMICA DEL SISTEMA

La termoeconomía asigna costos a las variables relacionadas con exergía, utilizando los costos exergéticos, donde masa, exergía, energía y consideraciones de costos pueden ser unificados en una formulación [5]. Se optimizará el costo global bajo un conjunto propio de restricciones financieras, ambientales y técnicas, identificando el diseño óptimo y condiciones de operación del tratamiento termoquímico. Para ello primero se plantea el modelo termoeconómico del sistema y se efectuará el análisis exergético.

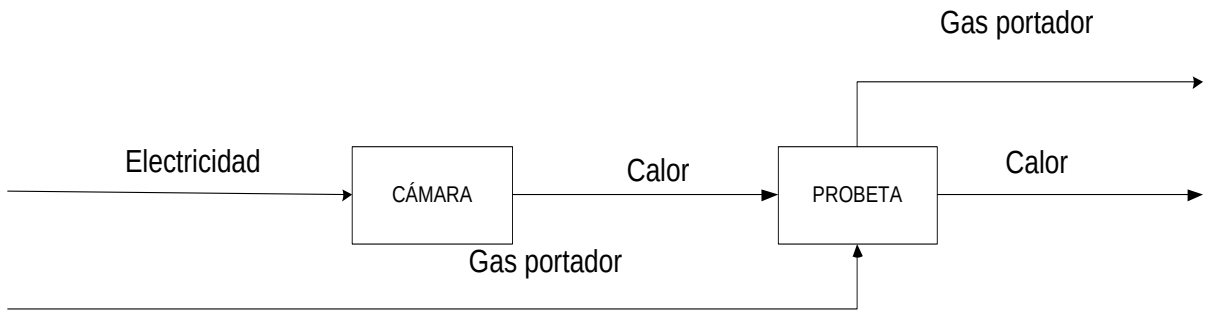
3.1 Modelo termoeconómico del sistema

Un modelo termoeconómico matemáticamente representa la estructura productiva de un sistema de energía o la distribución gráfica de recursos [3], así como el vínculo entre componentes y el entorno por medio de un conjunto de flujos de materia, trabajo o calor [19]. En orden de fortalecer la formación de costos en un sistema, se debe obtener información de su estructura productiva, mediante un análisis cuantitativo y cualitativo de las relaciones que vinculan los flujos entrantes y salientes de exergía entre componentes de una unidad económica. Si las plantas producen uno o más productos, los recursos deben ser identificados a través de los flujos de masa o energía los cuales son llamados combustibles, así cada componente de la planta puede ser caracterizado por su combustible y su producto o productos [4]. El producto de un componente es usado como combustible para otro componente o como parte de la producción total de la planta [22].

Para definir la funcionalidad de cada flujo, la exergía total es fraccionada en exergías químicas, térmicas y mecánicas [3]. De acuerdo con lo anterior, en el tratamiento

termoquímico, los flujos están asociados con la electricidad suministrada al horno, el calor y el flujo de gas portador hacia la cámara del horno y el trabajo asociado con la disociación, difusión y recombinación presentados con la probeta, la dirección del flujo se representa en la figura 3-1.

Figura 3-1: Modelo termoeconómico del sistema



3.2 Análisis Exergético

En todos los procesos reales se presentan tanto pérdidas como transferencias de exergía entre el sistema y el ambiente [5], por lo tanto se evalúa el grado de perfección de la transferencia y conversión de calor y energía. La exergía se determina por la diferencia de valores entre las propiedades del sistema y el ambiente, y depende de los parámetros del ambiente: composición química, temperatura y presión [41].

El análisis exergético inicia con el método de flujo o balance, consiste en calcular la exergía en los flujos entrantes y salientes del sistema, formulando el balance exergético:

$$\sum e_{in} = \sum e_{out} + \Delta e \qquad (1)$$

Determinando la pérdida de exergía Δe como la diferencia entre el flujo de entrada y salida. En este caso, la eficiencia exergética tiene la forma:

$$\eta_e = \frac{\sum e_{out}}{\sum e_{in}} = 1 - \frac{\Delta_e}{\sum e_{in}} \qquad (2)$$

En el proceso a evaluar, los flujos entrantes y existentes dentro del sistema se muestran en la tabla 3-1. Se clasifica la exergía total en exergía física y exergía química para obtener un análisis más detallado de los flujos, simplificar los cálculos y medir la eficiencia exergética con mayor exactitud.

Tabla 3-1: Flujos de exergía en el tratamiento termoquímico

Número	**Descripción Flujo**	**Exergía**	
		Física	**Química**
1	Electricidad	X	
2	Calor	X	
3	Gas	X	X
4	Interacción gas-sustrato	X	X

Para calcular la exergía química, es necesario especificar las sustancias de referencia con cero exergía. La exergía química e_r corresponde al trabajo hecho en la devaluación de la reacción, es decir, la descomposición de un material bajo consideración y sustancias de referencia adicionales contenidas en el ambiente:

$$e_r = \Delta G + ae_A + be_B + ce_C \qquad (3)$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs del material, donde a es el coeficiente estequiométrico del elemento A y e_A es la exergía molar del elemento A, así para todo el compuesto $A_a B_b C_c$.

En el sistema a evaluar, el gas precursor difundido desde la atmósfera interactúa con la superficie sólida del sustrato, que se encuentra a elevada temperatura. Se obtiene la especie atómica N, que posteriormente modificará las propiedades y características de la superficie.

La obtención de N, que se obtiene por disociación de NH_3:

$$NH_3 \leftrightarrow N + \frac{3}{2}H_2 \qquad (4)$$

El nitrógeno resultante absorbe sobre la superficie y puede disolver en la fase sólida en posiciones intersticiales de la estructura cristalina o recombinarse y seguir en la atmósfera del horno.

Para el sistema a evaluar, el compuesto químico corresponde a la interacción nitrógeno-cromo, cuyo trabajo en el tratamiento termoquímico es el desarrollo de nitruración de cromo (Cr_xN). Las sustancias de referencia son en este caso los estados naturales del cromo Cr y el nitrógeno N:

$$Cr + N = Cr_xN \qquad (5)$$

Solo una fracción de energía térmica suministrada permite esta reacción química, el resto de energía se pierde en el entorno en la forma de desperdicio de calor en temperatura ambiente. En este caso, la exergía es generada tanto por la desviación de la temperatura como por la composición de los materiales; en el primer caso debido a la temperatura de trabajo, y el segundo caso por la reacción química del cromo y nitrógeno.

Utilizando la ecuación (4), definiendo la exergía de reacción como exergía química de la interacción:

$$e_q = \Delta G + e_{Cr} + e_N \qquad (6)$$

La exergía de cada elemento está en función de su composición dentro del compuesto y la exergía en su estado estándar o de referencia.

También se tiene en cuenta el trabajo requerido para cambiar la temperatura desde las condiciones de referencia, en este caso es un aumento de temperatura, generando cambios en la entalpía y entropía, por lo tanto, se calcula la exergía física de una sustancia en un flujo como función de la temperatura T, de la siguiente manera:

$$e_f = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \qquad (7)$$

Usando las relaciones termodinámicas conocidas y la expresión para el calor específico molar en presión constante: $c_P = a + bT + cT^{-2}$, determinando los cambios en la entalpía y entropía como:

$$H - H_0 = \int_{T_0}^{T} c_P dT = a(T - T_0) + 0.5b(T^2 - T_0^2) - c\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \qquad (8)$$

$$S - S_0 = \int_{T_0}^{T} \frac{c_P}{T} dT = a\ln\frac{T}{T_0} + b(T - T_0) - 0.5c\left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{{T_0}^2}\right) \qquad (9)$$

La exergía total del sistema es la sumatoria de la exergía física y exergía química

$$e_T = e_f + e_q \qquad (10)$$

3.3 Costo exergético

En general, para un proceso o subsistema *i*, el costo específico *c* en $ por KW por unidad de tiempo para un flujo es:

$$c = \frac{\dot{C}}{e} \qquad (11)$$

Donde $\dot{C}$ es el costo promedio y *e* es el promedio de exergía transferida.

De otro lado, se define el costo total del proceso CP como la suma de la inversión del capital fijo más los costos anuales de operación:

$$CP = CFCI + COP \qquad (12)$$

Entonces el balance de costo promedio para un proceso simple es:

$$(\sum c\dot{e})_{in} = (\sum c\dot{e})_{out} + \dot{C}_p \qquad (13)$$

4. RESULTADOS

Se optimizó el costo global bajo un conjunto propio de restricciones financieras, ambientales y técnicas, identificando el diseño óptimo y condiciones de operación del tratamiento termoquímico.

Las variables del proceso fueron:

-Temperatura: cuyos valores fueron 600, 700, 800, 900 y 1.000 °C

-Tiempo de operación: Las pruebas de laboratorio se hicieron en los lapsos de 6, 8, 10 y 12 horas

-Flujos de exergía: que se describen a continuación

Las condiciones de operación fueron:

-flujo de gas constante de 100 ml / s

Presión de 10 T

El primer flujo exergético es la electricidad que se convierte en calor, el cual se puede estimar en 21.000 kJ/s. El segundo flujo es el calor que se suministra a la cámara y que se utiliza para los procesos del tratamiento, con un valor aproximado de 120 kJ/s para una

temperatura de operación de los 700 °C, y por último la interacción entre el sustrato y el gas tiene una desviación con respecto a la composición química de las sustancias en referencia, Cr 5208.63 y N 0,335, el flujo de salida es el calor que se desperdicia en un valor de 18.000 kJ/s. El flujo exergético del gas que sale de la cámara es despreciable, por lo que solo se toma en cuenta el valor del calor desperdiciado.

Tabla 4-1: Resumen de los flujos de exergía en el tratamiento termoquímico

		Exergía (kJ/s)	
Número	**Descripción Flujo**	**Física**	**Química**
1	**Electricidad**	**21000**	
2	**Calor**	**120**	
3	**Interacción gas-sustrato**		**5208**
4	**Calor desperdiciado**	**18000**	

El primer cálculo obtenido es la pérdida de exergía en el proceso por diferencia entre los flujos de entrada y salida.

$$\Delta e = 21000 + 120 + 5208{,}63 + 0{,}335 - 18000$$

$$\Delta e = 8328 \text{ kj / s}$$

Para la estimación del costo, es necesario cuantificar la materia prima utilizada, el valor del equipo para el tratamiento termoquímico, el consumo de electricidad, y los demás costos anuales de operación. Los costos promedios están al orden de los $ 2.000.000 por pieza tratada, incluyendo consumo energético y amortización del bien de capital. Si se toma las pérdidas de exergía como exergía transferida se tiene un costo de $ 360 por unidad exergética.

Tabla 4-2: Resumen de los costos en el tratamiento termoquímico

RUBRO	VALOR
Consumo electricidad (kW / h)	754
Costo probeta	10
Bomba Vacío	8.000.000
Control Electricidad	4.000.000
Flujómetro	1.500.000
Horno – aislante	2.000.000
Horno – cámara	8.000.000
Gas (instalación, consumo, etc)	6.000.000

La eficiencia exergética del proceso, calculada como la división de las exergías salientes entre las exergías entrantes, es del 68%, esto debido al calor que se desperdicia en el proceso y la desviación química generada por la reacción.

4.1 Plan de Mejoramiento de Productividad

La productividad es la relación entre la producción obtenida por un sistema productivo y los recursos utilizados para obtener dicha producción. También puede ser definida como la relación entre los resultados y el tiempo utilizado para obtenerlos: cuanto menor sea el tiempo que lleve obtener el resultado deseado, más productivo es el sistema. En realidad la productividad debe ser definida como el indicador de eficiencia que relaciona la cantidad de producto utilizado con la cantidad de producción obtenida.

En el ámbito de desarrollo profesional se le llama productividad (P) al índice económico que relaciona la producción con los recursos empleados para obtener dicha producción, expresado matemáticamente como: P = producción/recursos

Se evalúo tanto la capacidad del sistema, como el grado de aprovechamiento al insumo de energía, obteniendo una eficiencia parcial, y se expresó tanto en términos monetarios utilizando el costo exergético, como en términos exergéticos, calculando la pérdida de exergía.

El Plan de Mejoramiento es el conjunto de elementos de control, que consolidan las acciones de mejoramiento necesarias para corregir las desviaciones encontradas en el sistema que se generan como consecuencia de los procesos de evaluación y de las observaciones provenientes de las pruebas de laboratorio.

El objetivo primordial del Plan de Mejoramiento es promover que el sistema se desarrolle en forma eficiente a través de la adopción y cumplimiento de las acciones correctivas y acciones de mejora.

Se proponen las siguientes acciones para mejora la eficiencia del horno, después de evaluar el consumo energético y sus pérdidas exergéticas:

- Aislar el equipo, evitando el efecto de corrosión en la superficie del horno, debido al contacto con el oxígeno en altas temperaturas.

- Implementar sistemas de recuperación de calor: Debido al alto costo de los combustibles fósiles y a su gran impacto ambiental, la energía térmica puede ser valiosa para la industria, por lo tanto no se puede derrochar. Se recomienda por lo tanto un manejo y control del calor que se desperdicia después de apagar el horno.

- Implementar sistema de manejo de gases: Puesto que los gases contienen algún grado de energía térmica y son enviados al ambiente sin un manejo previo. Se puede condensar de nuevo y hacer un filtro.

- Evitar apagar el horno y hacer operaciones continuas debido al tiempo de calentamiento: Además de aprovechar el calor, se debe evitar el apagado del horno debido a su corrosión interna

5. Conclusiones

Se aplicó un método para calcular las pérdidas exergéticas de un proceso termoquímico, al cual se le asignaron costos de operación y se determinó su eficiencia exergética. Se consideró el análisis exergético para flujos de gases, calor y la materia prima.

El costo exergético del proceso, es causado por la exergía química de la reacción de los elementos presentes y el calor que se desperdicia en el proceso. Igualmente los costos promedios de producción se pueden reducir si se aumenta el nivel de producción.

Se sugirió que un ahorro de energía es el manejo adecuado y eficiente del calor que se necesita para generar los procesos químicos en el tratamiento.

La termoeconomía es una herramienta que permite evaluar el desempeño de un sistema de producción con alto consumo energético y calificar su grado de eficiencia y productividad.

A. Anexo: Exergía, Análisis energético y exergético

Exergía no es simplemente una propiedad termodinámica, pero es más que una propiedad tanto del sistema como del ambiente de referencia. El término exergía viene del griego ex y ergon, que significan desde y trabajo. Términos equivalentes: energía disponible, essergía, energía utilizable, disponibilidad. La exergía tiene la característica que se conserva sólo cuando todos los procesos que ocurren en un sistema y el ambiente son reversibles. La exergía se destruye en cualquier proceso irreversible ocurrido [79].

Un sistema en completo equilibrio con su ambiente no genera ninguna exergía. No aparecen diferencias en temperatura, presión, concentración, etc, no hay fuerza motriz en ningún proceso. La exergía del sistema incrementa su desviación con respecto al ambiente. Por ejemplo, una cantidad específica de agua caliente tiene mayor exergía contenida durante el invierno que en un día de verano. Un bloque de hielo lleva pequeñas exergías en invierno mientras puede tener exergía significante en verano [71].

Mientras la energía pierde su calidad, la exergía es destruida, exergía es la parte de energía en la cual está usada y por lo tanto tiene valor económico y vale la pena manejar cuidadosamente. La exergía por definición no solo depende del estado del sistema o flujo, también del estado del ambiente. Exergía puede ser generalmente considerada como un recurso valuable. Hay recursos energéticos y no energéticos, en los cuales la exergía es una medida de valor:

Formas de energía con alto contenido de exergía son típicamente más valoradas y útiles que formas de energía con baja exergía. Combustibles fósiles, por ejemplo, tienen alta energía y contenido energético.

Análisis exergético es una técnica de análisis termodinámico basada en la segunda ley de la termodinámica, la cual provee un concepto alternativo e iluminativo para calcular y comparar procesos y sistemas racional y coherentemente. En particular, análisis exergético produce eficiencias las cuales proveen una verdadera medida de que tan cerca está el desempeño actual al ideal, e identifica más claramente que el análisis de energía las causas y ubicaciones de las pérdidas termodinámicas. Consecuentemente el análisis exergético puede asistir en la mejora y optimización de diseños. [71]

La termodinámica permite el comportamiento, desempeño y eficiencia a ser descritos para sistemas para la conversión de energía desde una forma en otra. El análisis convencional termodinámico está basado inicialmente en la segunda ley de la termodinámica, la cual establece el principio de conservación de energía. Un análisis de energía de un sistema de conversión de energía es esencialmente un conteo de las energías entrantes y existentes. La energía existente se puede descomponer en productos y desperdicios. Eficiencias a veces son evaluadas como tasas de cantidades de energía, y a veces son usadas para calcular y comparar varios sistemas. Plantas de energía, calentadores, refrigeradores y almacenamientos térmicos, por ejemplo, a veces son comparadas basadas en eficiencias energéticas o medidas basadas en energía [71].

Sin embargo, las eficiencias energéticas a veces son engañosas en que ellas no siempre proveen una medida de que tan cerca está el desempeño de un sistema al ideal. Las pérdidas termodinámicas ocurridas dentro de un sistema (por ejemplo aquellos factores que causan el desvío del desempeño del ideal) a veces no son claramente identificados y calculados con análisis de energía. El resultado de análisis de energía puede indicar las principales ineficiencias dentro de secciones equivocadas del sistema, y un estado de eficiencia tecnológica diferente al que existe actualmente [71].

Análisis exergético permite cubrir muchos de los defectos del análisis energético. El análisis exergético está basado sobre la segunda ley de la termodinámica, y es útil para identificar las causas, ubicaciones y magnitudes de ineficiencias del proceso. La exergía asociada con la cantidad de energía es un cálculo cuantitativo de su utilidad o cualidad. El análisis exergético reconoce que, aunque la energía no puede ser creada o destruida, si puede ser degradad en calidad, eventualmente alcanzando un estado en el cual está en completo equilibrio con el entorno y por lo tanto de no más uso para tareas de desempeño [71].

Para sistemas de almacenamiento de energía, por ejemplo, el análisis de exergía determina el máximo potencial asociado con la energía entrante. Este máximo es retenido y recubierto solo si la energía sufre procesos en una manera reversible. Pérdidas en el potencial para recuperación de exergía ocurre en el mundo real porque los procesos actuales son siempre irreversibles [71].

B. Anexo: Variables de evaluación

La primera variable del proceso es el flujo exergético presente por cualquier cambio de temperatura o composición química dentro del equipo, los valores se estimaron teniendo en cuenta tablas físicas. El cálculo de exergía requiere de la definición de un entorno de referencia característico. Para exergía física, temperatura y presión de referencia son los principales valores de ubicación de procesos evaluados, en la tabla B-1, se presentan las características para un horno, donde se compara el valor de exergía física, para varios tipos de hornos o métodos, donde se toma el número 1. Para exergía química, el estado de referencia para componentes son sus formas más oxidadas o cloruradas, o como se encuentren en la atmósfera, hidrósfera o corteza terrestre (fase, concentración y composición química), en este caso los valores se tomaron de la tabla B-2.

La segunda variable fue el tiempo de operación, el cual fluctúa entre las 6 y 12 horas continuas de proceso. En este caso, el flujo se definió como la cantidad de exergía presente en un segundo, es invariante con respecto al tiempo de operación.

La tercera variable del proceso fue la temperatura suministrada al horno, que estuvo entre los 700° y 800°, la cual fue programada mediante el sistema de control, que está compuesto por el control PLC, módulo de adquisición de datos, flujómetro, válvulas de gas. De otra parte, el flujo en ml/min se ajusta manualmente y la presión de vacío es medida con un vacuómetro.

Tabla B-1: Características de un Horno Industrial

Characteristics	Method number					
	1	2	3	4	5	6
Sludge humidity, %	40	40	40	40	19	1
Temperature, °C:						
waste gas	165	165	165	165	165	300
clinker after cooler	400	100	100	100	100	100
excess air	–	100	100	100	100	100
Specific volume of excess air under normal conditions, m^3/kg	–	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Specific flow rate, kg/kg:						
sludge	1.534	1.534	1.409	1.528	1.534	1.534
metallurgical slag	–	–	0.3	–	–	–
combustible additive	–	–	–	0.05	–	–
Heat balance of burning process, kJ/kg						
Input:						
fuel combustion	6480	5961	4517	4718	3730	2990
combustible additive combustion	–	–	–	1193	–	–
heat of inlet flows	113	113	99	120	63	37
Consumption:						
heat of clinker formation	1674	1674	1193	1674	1674	1674
moisture evaporation	2629	2629	1896	2541	913	39
heat of waste gas	892	850	636	837	473	582
heat loss in cooler	368	188	213	213	147	144
heat loss into environment	1030	733	678	766	586	586
Exergy of flows, kJ/kg:						
fuel	6156	5663	4291	4482	3544	2840
non-power-generating raw materials	–	–	20	1193	–	–
waste gas	807	808	605	796	218	231
clinker	1074	947	947	947	947	947
excess air	–	9	9	9	9	9

Tabla B-2: Exergía Química de elementos

Element	Coefficients of equation $e_{ch} = a_0 + a_1 t_0 + a_2 t_0^2$			e_{ch} [5]	Reference substance
	a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^6$		
Au	0	0	0	0	Au
N	0.268	0.981	0	0.335	N_2
O	1.773	6.490	0	1.968	O_2
Al	807.089	−202.162	0	790.003	Kaolinite
As	393.030	−255.312	0	381.561	As_2O_5
B	608.235	−91.829	46.188	610.716	$CaO \cdot 2B_2O_3$
Ba	780.653	−715.141	272.435	722.969	$BaCl_2$
Be	597.487	−107.429	−159.984	594.680	$BeO \cdot SiO_2$
C	409.488	54.174	65.090	410.828	CO_2 (gas)
Ca	721.404	−342.746	73.386	712.879	$CaCO_3$ (calcite)
Cd	261.925	−346.083	−65.081	254.025	$CdCO_3$
Cl	17.499	271.668	−68.295	56.106	NaCl
Cr	524.613	−151.188	91.768	520.863	Cr_2O_3
Cs	312.792	−186.554	58.095	345.680	Cs_2CO_3
Cu	130.473	−119.678	73.773	101.618	CuO
F	222.911	79.977	22.773	308.247	CaF_2
Fe	370.895	−151.437	90.784	368.414	α-Fe_2O_3
Ge	498.399	−194.143	1.240	502.282	GeO_2
H	119.895	−88.122	68.461	117.697	H_2O (liquid)
K	421.359	−182.562	104.510	352.504	$K_2Cr_2O_7$
Li	568.500	−126.889	72.966	186.740	$2Li_2O \cdot SiO_2$ (vitreous)
Mg	621.153	−360.310	63.436	618.671	$MgCO_3$
Mn	466.287	−201.545	92.232	461.575	MnO_2
Na	369.123	−366.686	159.678	328.345	$NaNO_3$
Ni	222.496	−122.517	−136.913	214.500	$Ni(OH)_2$
Pb	218.260	−328.395	88.686	210.062	$PbCO_3$
S	604.511	−116.274	−22.594	603.221	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Sb	434.306	−261.016	106.519	409.991	Sb_2O_5
Si	858.365	−199.292	76.409	853.352	SiO_2 (alpha quartz)
Sn	257.778	−107.257	79.432	259.956	SnO_2
Sr	730.505	−351.931	81.309	721.713	$SrCO_3$
Ti	889.970	−203.292	93.406	886.220	TiO_2
Zn	324.191	−353.127	74.481	315.155	$ZnCO_3$

Bibliografía

[1] Orhan M. Dincer I. Rosen M. (2009) Exergoeconomic analysis of a thermochemical copper-chlorine cycle for hydrogen production using specific exergy cost (SPECO) method. Science Direct. Elsevier. Ontario

[2] Piacentino A. Cardona E. (2007) On thermoeconomics of energy systems at variable load conditions: Integrated optimization of plant design and operation. Energy Conversion & Management. Elsevier. Rome

[3] Zhang C. Chen S. Zheng C. Lou X. (2006) Thermoeconomic diagnosis of a coal fired power plant. Energy Conversion and Management. Elsevier. Hubei

[4] Deng J, Wang R, Wu J, Han G, Wu D, Li S. (2007), Exergy cost analysis of a micro-trigeneration system based on the structural theory of thermoeconomics. Science Direct, Elsevier. Shanghai.

[5] Demirel Y. (2007) Nonequilibrium Thermodynamics; Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems. Segundaedición. Elsevier. Linconl

[6] Hepbasli A. (2010) A review on energetic, exergetic and exergoeconomic aspects of geothermal district heating systems (GDHSs). Energy Conversion and Management. Elsevier. Izmir

[7] Verkhivker G, Kosoy B. (2001). On the exergy analysis of power plants. Energyconversion and Management, Conversion& Management. Odessa.

[8] Kwak H. Kim D. Jeon J. (2002) Exergetic and thermoeconomic analyses of power plants. Energy. Elsevier. Seoul

[9] Rosen M, Dincer I. (2003) Exergoeconomic analysis of power plants operating on various fuels. Applied Thermal Engineering. Elsevier. Ontario

[10] Sayyaadi H. Sabzaligol T. (2010) Comprehensive exergetic and economic comparison of PWR and hybrid fossil fuel-PWR power plants. Energy. Elsevier. Tehran

[11] Pacheco J. Rangel V. Zaleta A. Valero A. (2010) Hybrid Fuel Impact Reconciliation Method: An integral tool for thermoeconomic diagnosis. Energy. Elsevier. Morelia

[12] Zhang C. Wang Y. Zheng C. Lou X. (2005) Exergy cost analysis of a coal fired power plant based on structural theory of thermoeconomics. Energy Conversion & Management. Elsevier. Wuham

[13] Usón S. Valero A. Correas L. (2009) Energy efficiency assessment and improvement in energy intensive systems through thermoeconomic diagnosis of the operation. Applied Energy. Science Direct. Elsevier. Zaragoza

[14] Rosen M. Dincer I. (2002) Exergy-cost-energy-mass analysis of thermal systems and processes. Energy Conversion & Management. Elsevier. Ontario

[15] Petrakopoulou F. Boyano A. Cabrera M. Tsatsaronis G. (2010) Exergoeconomic and exergoenvironmental analyses of a combined cycle power plant with chemical looping technology. International Journal of Greenhouse Gas Control. Elsevier. Berlin

[16] Sayyaadi H. Sabzaligol T. (2008) Various approaches in optimization of a typical pressurized water reactor power plant. Apllied Energy. Elsevier. Theran

[17] Shouri P. Sreejith P. (2008) Algorithm for break even availability allocation in process system modification using deterministic valuation model incorporating reliability. Energy Conversion and Management. Elsevier. Kerala

[18] Hebecker D. Bittrich P. Riedl K. (2004). Hierarchically structured exergetic and exergoeconomic analysis and evaluation of energy conversion processes. Energy, Conversion & Management. Elsevier. Halle

[19] Seyyedi S. Ajam H. Farahat S. (2010) A new criterion for the allocation of residues cost in exergoeconomic analysis of energy systems. Energy. Elsevier. Zahedan

[20] Torres C. Valero A. Rangel V. Zaleta A. (2007) On the cost formation process of the residues. Energy. Elsevier. Zaragoza

[21] Cardona E. Piacentino A. (2007) Optimal design of CHCP plants in the civil sector by thermoeconomics. Applied Energy. Elsevier. Palermo

[22] Abusoglu A, Kanoglu M. (2009) Exergoeconomic analysis and optimization of combined heat and power production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier. Gaziantep

[23] Kim D. (2009) A new thermoeconomic methodology for energy systems. Energy. Elsevier. Chollanam

[24] Sahoo P. (2007) Exergoeconomic analysis and optimizacion of a cogeneration system using evolutionary programming. Applied Thermal Engineering. Elsevier. Uttaranchal

[25] Atmaca M. Gumus M. Inan A. Yilmaz T. (2009). Optimization of Irreversible Cogeneration Systems under Alternative Performance Criteria. Springer Science. Istanbul

[26] Coventry J, Lovegrove K, (2003) Development of an approach to compare the “value” of electrical and thermal output from a domestic PV/thermal system. Elsevier. Canberra

[27] Vieira L. Donatelli J. Cruz Manuel. (2009) Exergoeconomic improvement of a complex cogeneration system integrated with a profesional process simulator. Energy Conversion and Management. Elsevier. Rio de Janeiro

[28] Misra D, Sahoo P, Gupta A, (2001) Application of the exergetic cost theory to the LiBr/H2O vapour absorption system. Energy. Elsevier. Silchar

[29] Kang M. Lingen M. Fengrui S. (2009) Profit rate performance optimization for a generalized irreversible combined refrigeration cycle. Sadhana. Wuhan

[30] Morosuk T. Tsatsaronis G. (2009) Advanced exergetic evaluation of refrigeration machines using different working fluids. Energy. Elsevier. Berlin

[31] Fábrega F. D´Angelo J. Rossi J. (2009) Exergetic analysis of the refrigeration system in ethylene and propylene production process. Science Direct. Elsevier. Campinas

[32] Ozgener O. Ozgener L. (2010) Exergoeconomic analysis of an underground air tunnel system for greenhouse cooling system. International Journal of Refrigeration. Elsevier. Manisa

[33] Blanco A. Sanchez M. Peña J. (2010) Exergetic comparison of two different cooling technologies for the power cycle of a termal power plant. Energy. Elsevier. Las Palmas

[34] Arkharov A. (2010). Analysis of energy systems in a single thermodynamic temperature field. Chemical and Petroleum Engineering. Springer Science. Moscow

[35] Chang H. Li J. (2004) A new exergy method for process analysis and optimization. Chemical Engineering Science. Elsevier. Taipei

[36] Zhu P. Feng X. (2006) Allocation of cumulative exergy in multiple product separation processes. Energy. Elsevier. Xuzhou

[37] Zhang G, Hua B, Chen Q. (2000), Exergoeconomic methodology for analysis and optimization of process systems. Computers and Chemical Engineering. Elsevier. Guangzhou

[38] Zan C, Shi L, Song Y, Zhu M. (2005) Evaluation method for thermal processing of phosphoric acid with waste heat recovery. Energy. Elsevier. Beijing

[39] Camdali U. Tunc M. (2004) Thermodynamic Analysis of Some Industrial Applications with Variable Ambient Conditions. International Journal of Thermophysics. Istanbul

[40] Gutierrez A. Vandecasteele C. (2011) Exergy-based indicators to evaluate the possibilities to reduce fuel consumption in lime production. Energy. Elsevier. Cienfuegos

[41] Trubaev P. (2006) Exergy Analysis of Thermal Processes in the Building Materials Industry. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. Belgorod.

[42] Cortés E. Rivera W. (2009) Exergetic and exergoeconomic optimization of a cogeneration pulp and paper mill plant including the use of a heat transformer. Energy. Elsevier. México

[43] Ozgener L. Hepbasli A. Dincer I. Rosen M. (2007) Exergoeconomic analysis of geothermal district heating systems: A case study. Applied Thermal Engineering. Elsevier. Manisa

[44] Draganov B. Khalatov A. (2010) Exergoeconomic Optimization of Surface Heat Exchangers. Thermal Engineering. Teploenergetika. Kiev

[45] Rivera W. Huicochea A. Martinez H. Siqueiros J. Juarez D. Cadenas E. (2010) Exergy analysis of an experimental heat transformer for wáter purification. Energy. Elsevier. Mexico

[46] Jegadheeswaran S. Pohekar S. Kousksou T. (2010) Exergy based performance evaluation of latent heat thermal storage system: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Elsevier. Pau Cedex

[47] Ding Z. Chen L. Sun F. (2010) Finite time exergoeconomic performance for six endoreversible heat engine cycles: Unified description. Applied Mathematical Modeling. Elsevier. Wuhan

[48] Baghernejad A. Yaghoubi M. (2010) Exergoeconomic analysis and optimization of an Integrated Solar Combined Cycle System (ISCCS) using genetic algorithm. Energy Conversion and Management. Shiraz

[49] Ostrovskaya A. Kirnos L. Belousov V. Yasnikov G. (2008) Using the Methods of Nonequilibrium Thermodynamics for Calculating Exergy Losses during Combustion of Fuel. Thermal Engineering. Teploenergetika. Yekaterinburg

[50] Patronov G. Magaeva S. (2007) Exergoecological Analysis of Processing of SO2-Containing Gases from Zinc Production. Versita. Plovdiv

[51] Ayres L. Ayres R. Masini A, (2006). An application of exergy accounting to five basic metal industries. Sustainable Metals Management. Netherlands

[52] Govin O. Diky V. Kabo G (2000). Evaluation of the chemical exergy of fuels and petroleum fractions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Minsk

[53] Chatterjee D. Chakraborty S. (2008) Entropy generation analysis for the free surface turbulent flow during laser material processing. Emerald. Kharagpur

[54] Orhan M. Dincer I. Rosen M. (2009) An exergy-cost-energy-mass analysis of a hybrid copper-chlorine thermochemical cycle for hydrogen production using specific exergy cost (SPECO) method. Science Direct. Elsevier. Ontario

[55] Karamarkovic R, Karamarkovic V. (2009). Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures. Energy. Science Direct. Dositejeva

[56] Klaasen B. Jones P. Durinck D. Dewulf J. Wollants P. Blanpain B. (2010) Exergy-Based Efficiency Analysis of Pyrometallurgical Processes. Metallurgical and Materials Transactions B. Ghent.

[57] Yu Y. Sun F. (2010) Thermoeconomics Cost Modeling of Marine Gas Turbine Generation Unit. IEEE. Wuhan

[58] Chen G. Ji X. (2006) Chemical exergy based evaluation of water quality. Ecological modeling. Science Direct. Beijing

[59] Kalinci Y. Hepbasli A. Dincer I. (2010) Exergoeconomic analysis of hydrogen production from plasma gasification of sewage sludge using specific exergy cost method. International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier. Izmir

[60] Lamas W, Silveira J, Giacaglia G, Reis L, (2008) Development of a methodology for cost determination of wastewater treatment based on functional diagram. Applied Thermal Engineering. Elsevier. Morumbi

[61] Banerjee A. Tierney M. (2011) Comparison of five exergoenvironmental methods applied to candidate energy systems for rural villages in developing countries. Energy. Elsevier. Bristol

[62] Chen G. Chen B. (2009) Extended-exergy analysis of the Chinese society. Energy. Elsevier. Beijing

[63] Sciubba E. Bastianoni S. Tiezzi E. (2006) Exergy and extended exergy accounting of very large complex systems with an application to the province of Siena, Italy. Journal of Environmental Management. Elsevier. Roma

[64] Utlu Z. Hepbasli A. (2007) Thermoeconomic analysis of energy utilization in the residential-commercial sector: An application. Building and Environment. Elsevier. Istanbul

[65] Rosen M. Dincer I. Kanoglu M. (2007) Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact. Energy Policy. Elsevier. Ontario

[66] Coulter J. (2011) Search for a natural scientific measure of economy. Higher Education Press and Springer. Beijing

[67] Boyano A. Blanco A. Morosuk T. Tsatsaronis G. (2010) Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production. Energy. Elsevier. Berlin

[68] Portha J. Louret S. Pons M. Jaubert J. (2009) Estimation of the environmental impact of a petrochemical process using coupled LCA and exergy analysis. Science Direct. Elsevier. Nancy

[69] Castillo E. Mora M. (2000) Mathematical modeling as a tool for environmental evaluation of industrial sectors in Colombia. Waste Management. Pergamon. Bucaramanga

[70] Serra L. Lozano M. Ramos J. Ensinas A. Nebra S. (2008) Polygeneration and efficient use of natural resources. Energy. Elsevier. Zaragoza

[71] Dincer I. Rosen M. (2007) Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development. Elsevier

[72] Fürnsinn S. Günther M. Stummer C. (2007) Adopting energy flow charts for the economic analysis of process innovations. Elsevier. Vienna

[73] Guangze H. Ben H. Qinglin C. Qinghua Y. (2001). Generalized expression of exergy in the thermodynamics. Science in China.

[74] Jorgensen S. Svirezhev Y. (2004) Towards a Thermodynamic Theory for Ecological Systems. Elsevier. Amsterdam

[75] Kreith F. (2000). The CRC handbook of Thermal Engineering. Frank Kreith. Boca Raton

[76] Piacentino A. Cardona E. (2009) Scope Oriented Thermoeconomic analysis of energy systems. Applied Energy. Elsevier. Palermo

[77] Querol E. Gonzalez B. Ramos A. Perez J. (2010) Novel application for exergy and thermoeconomic analysis of processes simulated with Aspen Plus ®.Energy.

[78] Singh N, Kaushik S, Misra D. (1999), Exergetic analysis of a solar thermal power system. Renewable Energy. Elsevier, New Delhi.

[79] Tsatsaronis G. (2006) Definitions and nomenclature in exergy analysis and exergoeconomics. ScienceDirect. Elsevier. Berlin

[80] Valero A (2004) Exergy accounting: Capabilities and drawbacks. Energy. Elsevier. Zaragoza

[81] http://www.profesormolina.com.ar/electromec/med_energ_termica.htm

[82] Barclay F. (1998) Combined power and process; an exergy approach. Professional Engineering Publishing. London