

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE EIDENAR
POSTGRADO EN INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL

COMPARACIÓN EXERGÉTICA DE LA SÍNTESIS QUÍMICA DE AMONIACO Y LA FIJACIÓN BIOLÓGICA DE NITRÓGENO

RENATO ARTURO PANTOJA GUERRERO
Código 1103685

JANETH SANABRIA GOMEZ
Directora Trabajo de Investigación

OSCAR MAURICIO RODRIGUEZ ARIAS
Director Trabajo de Investigación



AGRADECIMIENTOS

A Mauricio Rodríguez Arias, conductor experto de las lomas de Manizales. Conocedor como ninguno de Pereira.

A Janeth Sanabria Gómez, quien siempre con una palabra amable y una corrección temprana impulsó la culminación de esta etapa académica e investigativa.

DEDICATORIA

A mis pequeñas maestrías, a Nicolás y Juliana.

A mi amada Bibiana

A mis papás Hermes y Myriam

A mi hermana Jeny

En memoria de mi hermano Gustavo

En memoria de Herminia

TABLA DE CONTENIDO

1	RESUMEN	16
2	INTRODUCCIÓN.....	17
3	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	19
4	OBJETIVOS	22
4.1	General	22
4.2	Específicos	22
5	MARCO REFERENCIAL.....	23
5.1	Síntesis química de amoníaco	23
5.2	Fijación biológica de nitrógeno	27
5.2.1	Sistemas simbióticos	30
5.2.2	Sistemas asociativos y diazótrofos libres	33
5.2.3	Reacción enzimática de la fijación biológica de nitrógeno.....	33
5.3	Exergía.....	35
5.3.1	Definición	35
5.3.2	Reversibilidad e irreversibilidad.....	37
5.3.3	Eficiencia termodinámica	37
5.3.4	Energía disponible y estado de referencia.	39
5.4	Cálculo de exergía	39
5.4.1	Volumen de control.....	39
5.4.2	Balances de materia y energía	40
5.4.3	Estado de referencia para el punto muerto de los procesos	41
5.4.4	Exergía en sistemas biológicos.....	42
5.4.5	Componentes del cálculo de la exergía.....	44
5.4.5.1	Exergía física	45
5.4.5.2	Exergía química	46

5.4.5.3	Exergía química de la biomasa	48
5.4.5.4	Exergía asociada a transferencia de calor y trabajo de frontera	51
5.4.6	Balance de exergía en un volumen de control.....	51
5.5	Exergía y sostenibilidad	52
5.6	Índices de rendimiento exergético	56
6	METODOLOGIA	59
6.1	Balances de materia y energía de la síntesis química de amoníaco	59
6.1.1	Descripción del proceso de síntesis química de amoníaco	59
6.1.2	Simulación del proceso HB.....	60
6.1.3	Software simulación de proceso.....	60
6.1.4	Configuraciones de simulación	61
6.1.5	Cálculo entalpía y entropía de las corrientes en el estado de referencia	64
6.2	Balances de exergía proceso de síntesis de amoníaco.....	64
6.3	Descripción de los inóculos fijadores de nitrógeno.....	65
6.3.1	Obtención del inóculo	65
6.3.2	Operación del bioreactor	67
6.3.3	Balance de exergía en la producción de inóculos fijadores de nitrógeno	68
7	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	70
7.1	Simulación proceso convencional de síntesis química.....	70
7.1.1	Balances de materia	70
7.1.2	Balance de energía	71
7.1.3	Entalpía y entropía de las corrientes en el estado de referencia	73
7.2	Cálculo directo de la exergía del proceso convencional de síntesis química.....	73
7.2.1	Cálculos de exergía destruida	73
7.2.2	Normalización del cálculo de la exergía	77
7.3	Balances de materia y energía en la producción de inóculos fijadores de nitrógeno	78

7.3.1	Simplificaciones del modelo.....	78
7.3.2	Seguimiento operación biorreactores.....	78
7.3.3	Exergía química la biomasa.....	79
7.3.4	Exergía química del sustrato.....	80
7.3.5	Exergía química de compuestos empleados en cultivos microbianos.....	81
7.3.6	Variación de la exergía en el volumen de control.....	82
7.3.7	Normalización de los datos.....	83
7.4	Comparación de los procesos basado en exergía.....	85
8	CONCLUSIONES.....	87
9	RECOMENDACIONES.....	88
10	BIBLIOGRAFÍA.....	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Proceso convencional de Haber Bosch (Hessel, Anastasopoulou, Wang, Kolb, & Lang, 2013)	25
Figura 2. Ciclo geoquímico del nitrógeno (Adaptado de Stein & Klotz, 2016)	27
Figura 3. Nódulos radicales en una planta de maní (Arachis hypogaea) (Khan Academy, 2018)	30
Figura 4. Proceso de formación de un nódulo sobre un pelo radicular	31
Figura 5. Estructura de la nitrogenasa. Molibdeno nitrogenasa (Berman et al., 2000)	33
Figura 6. Esquema para la renovación de la nitrogenasa Adaptado de Cooper & Scherer, (2012) y Rees et al. (2005)	34
Figura 7. Suministro de energía y principales reacciones del sistema nitrogenasa (Evans & Barber, 1977)	35

Figura 8. Representación esquemática de una máquina de Carnot y de un proceso genérico en una máquina térmica	37
Figura 9. Representación esquemática de un volumen de control	40
Figura 10. Componentes del cálculo de la exergía Adaptado de Querol, Gonzalez-Regueras, & Perez-Benedito, (2013a)	44
Figura 11. Factores del cálculo de la exergía química	46
Figura 12. Relación esquemática entre la eficiencia exergética, el impacto ambiental y la sostenibilidad de un proceso.(Dincer & Rosen, 2007)	57
Figura 13. Elementos clave para mejorar la sostenibilidad de los procesos en función de parámetros exergéticos (Dincer & Rosen, 2007)	57
Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de síntesis química convencional de amoníaco. .	59
Figura 15. Pasos generalizados para la simulación de un proceso industrial.....	60
Figura 16. Configuración simulación proceso convencional de síntesis de amoníaco	62
Figura 17. Grupo de biorreactores SBR	67
Figura 18. Variación de composición en PHB.....	70
Figura 19. Comparación de la exergía destruida en las unidades que conforman el PHB simulado.....	76
Figura 20. Variables de operación inóculos fijadores de nitrógeno	78
Figura 21. Variación de biomasa.....	79
Figura 22. Consumo de sustrato	79
Figura 23. Contenido de exergía en el bioreactor en función del tiempo.....	82
Figura 24. Variación de la exergía en el volumen de control	83
Figura 25. Variación de amoníaco en el bioreactor en función del tiempo	84

Figura 26. Concentración de amoníaco en el volumen de control	84
Figura 27. Comparación de índices de rendimiento exergético del proceso de síntesis química simulado y de la obtención de inóculos fijadores de nitrógeno.	85

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Procesos de síntesis química de amoníaco. Temperaturas y presiones típicas de operación. Adaptado de Appl (1999)	24
Tabla 2. Desarrollo de catalizadores empleados en el PHB (Liu, 2014).....	26
Tabla 3. Comparación parámetros de operación PHB en función de la catálisis (Lendzion-Bieluń, Pelka, & Arabczyk, 2009)	26
Tabla 4. Estados de oxidación de los compuestos del ciclo del nitrógeno.....	28
Tabla 5. Distribución Filogenética de los grupos y géneros de organismos fijadores de nitrógeno (Schaechter, 2004).	29
Tabla 6. Elementos que actúan como factores en la nodulación de plantas (Cooper & Scherer, 2012)	32
Tabla 7. Diferencias entre la energía y la exergía (J. Szargut, Morris, & Steward, 1988)	36
Tabla 8. Ejemplo de sustancias de referencia para la exergía química	42
Tabla 9. Correlaciones para el cálculo de la exergía química en diversos tipos de biomasa. Adaptado de Qian et al. (2017).....	49
Tabla 10. Índices de rendimiento exergético. Basado en Modarresi et al., (2010)	56
Tabla 11. Comparación del costo termoecológico y el índice de sostenibilidad de diversos procesos (Bilgen & Sarikaya, 2015)	58
Tabla 12. Características DWSim V 5.2 Actualización 10.....	61
Tabla 13. Parámetros de simulación en los equipos PHB convencional. Adaptado de Appl, (1999); Kirova-Yordanova, (2004) y Lendzion-Bieluń et al., (2009)	63

Tabla 14. Flujo y composición de alimentación. Simulación PHB (Kirova-Yordanova, 2004; Vojvodic, Medford, et al., 2014)	63
Tabla 15. Exergía química específica y molar de las sustancias que participan en el PHB simulado (Szargut, 2011).....	65
Tabla 16. Caracterización fisicoquímica muestra reactor anaerobio	66
Tabla 17. Formulación solución de medio de enriquecimiento.....	66
Tabla 18. Condiciones de enriquecimiento inóculos fijadores de nitrógeno	66
Tabla 19. Flujo molar y composición de las diferentes corrientes en el PHB simulado	71
Tabla 20. Características físicas y energéticas de las corrientes del proceso simulado	71
Tabla 21. Intercambio de potencia o calor en los equipos del PHB simulado	72
Tabla 22. Entalpía y entropía molar de las corrientes en el estado de referencia ($P_0=101.325$ kPa y $T_0=298.15K$)	73
Tabla 23. Exergía química, física, molar y total de las corrientes en el PHB simulado	74
Tabla 24. Exergía transferida como potencia en los compresores	74
Tabla 25. Exergía transferida con los intercambiadores de calor del sistema	75
Tabla 26. Balances exergía equipos PHB simulado.....	75
Tabla 27. Análisis elemental biomasa reactores inóculos	80
Tabla 28. Exergía específica calculados según Song & Shen (2011). Compuestos usados como fuente de carbono.....	80
Tabla 29. Exergía de compuestos usados en cultivos microbianos	81

1 RESUMEN

La síntesis de amoníaco es un hito de la industria química mundial. Por medio de este proceso se obtienen insumos necesarios para diferentes industrias, siendo la producción de fertilizantes la más importante de estas. Sin embargo, las características inherentes a la reacción química (Desarrollada e implementada hace más de 100 años por Fritz Haber y Carl Bosch) tienen como consecuencia un consumo elevado de energía y de recursos no renovables junta a una gran cantidad de gases de efecto invernadero. Esta problemática suscita la búsqueda de procesos sostenibles que reduzcan los impactos concomitantes a la producción de amoníaco destinado a la producción de fertilizantes. La fijación de nitrógeno es una alternativa que se fundamenta en una reacción biológica favorecida por un complejo enzimático. Esta reacción sucede a presión y temperatura ambiental.

A través de un balance de exergía se compara el desempeño de dos procesos de naturaleza diferente: El mencionado proceso microbiológico y el método fisicoquímico convencional o proceso Haber Bosch (PBH). Se calculan también índices de rendimiento exergético y de sostenibilidad ambiental.

Los resultados muestran que el proceso biológico destruye una mayor cantidad de exergía específica (por masa de nitrógeno fijado) que el proceso fisicoquímico convencional simulado. Sin embargo, el consumo de recursos no renovables y las emisiones del primero repercuten en un mejor desempeño ambiental abriendo posibilidades relacionadas con mejorar la sostenibilidad de la fijación de nitrógeno.

El presente trabajo de investigación se constituye en una línea base para el análisis exergoecológico y exergoeconómico de procesos. Dichas metodologías están orientadas a mejorar el desempeño en el uso de recursos económicos, sociales y ambientales permitiendo alcanzar los actuales requerimientos de sostenibilidad ambiental.

2 INTRODUCCIÓN

El amoníaco es la materia prima de muchas industrias, siendo la fabricación de fertilizantes la más importante de éstas. Cerca de un 80% de los 140 millones de toneladas métricas; que se estima fueron producidas en 2016 a nivel mundial, se utilizaron en el sector agrícola. El 20% restante se empleó en la producción de explosivos, plásticos y resinas (Kyriakou, Garagounis, Vasileiou, Vourros, & Stoukides, 2017; U.S. Geological Survey, 2017).

La gran demanda de amoníaco en el mundo se suple por el proceso Haber Bosch (PHB). El PHB está constituido por la reacción catalizada entre el nitrógeno gaseoso, que proviene del atmosférico y el hidrógeno que se obtiene a partir del gas natural. Esta reacción de síntesis permitió no sólo el crecimiento económico e industrial de la sociedad sino que además fue determinante para la explosión demográfica de la humanidad (Estupiñán-Silva & Quesada, 2010; Liu, 2014; Manchester, 2002; Sánchez-Lozano & Bernal-Conesa, 2017).

A pesar de la importancia para la agricultura mundial; y por tanto para la alimentación de la humanidad, el PHB es un intensivo en consumo de energía; emplea recursos no renovables y emite gases de efecto invernadero. El nitrógeno atmosférico; principal insumo para el PHB, es abundante y es uno está formado por dos átomos cuya energía de disociación es 930 kJ.mol^{-1} (Nelson, Cox, & Lehninger, 2008). Comparativamente hablando, este valor es mucho mayor que el de otras moléculas como el oxígeno o hidrógeno diatómico. A nivel del PHB esto se refleja en la gran cantidad de energía empleada en la síntesis de amoníaco y en las altas temperaturas y presiones necesarias como condiciones del proceso. Ahora bien, el hidrógeno necesario para el PHB es obtenido a partir de gas natural; un recurso no renovable, en un proceso previo denominado reforma de metano por vapor (PRV). En esta etapa previa, se emanan gases de efecto invernadero, en una mayor cantidad que en el PHB. Es así como el PHB consume de un 1 a 2% de la provisión de energía mundial y libera 400 Mt de CO_2 a la atmósfera, lo que representa un 1.6% del total de emisiones mundiales de CO_2 . Se estima además que el PHB consume cerca del 2% de la provisión mundial de gas natural. Estos reparos hacen que el PHB represente un desafío para la sostenibilidad ambiental de la producción de amoníaco; la fertilización de suelos y por lo tanto para la provisión de

alimentos de la humanidad (Cherkasov, Ibhadon, & Fitzpatrick, 2015; Daniel Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017; Kyriakou et al., 2017; Liu, 2014)

Los enfoques de solución a esta problemática están orientados hacia dos frentes. En el primero se estudia optimizar la estructura global del PHB, aprovechando la energía en cada una de las etapas y reciclando no solo materia sino además energía. En el segundo frente se buscan rutas para la fijación de nitrógeno. Según Cherkasov y colaboradores (2015) la fijación biológica de nitrógeno (FBN) es una alternativa atractiva; que junto a los métodos basados en plasma; la investigación en catalizadores convencionales y basados en la catálisis homogénea de metalocomplejos a presión ambiental, conforman el conjunto de opciones viables para la síntesis de nitrógeno reactivo.

En la actualidad existe una creciente preocupación en lo concerniente a la protección ambiental y a la sostenibilidad. Esto tiene como consecuencia que la atención se enfoque hacia los recursos biológicos tanto como para la producción de insumos químicos o energéticos (combustibles). Por todo lo expuesto la fijación de nitrógeno no es ajena a estas tendencias en la investigación. El análisis de tales procesos en un contexto de viabilidad, no solo económica o financiera, requiere de parámetros de análisis en los que se compare la eficiencia en el consumo de recursos materiales y energéticos. En este sentido, en el presente trabajo de grado se muestra el cálculo de la exergía de dos procesos de fijación de nitrógeno: el método convencional del PHB a nivel de simulación computacional y el proceso de síntesis a escala de laboratorio de un consorcio microbiano de fijadores de nitrógeno. De igual manera se compara el desempeño de los mismos empleando la base de cálculo mencionada.

La principal contribución del presente estudio es el desarrollo de un modelo matemático basado en parámetros termodinámicos para comparar procesos predominantemente fisicoquímicos y sistemas biológicos. Esta línea base es útil para establecer analogías con utilidad en el diseño de ingeniería.

3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

El nitrógeno hace parte de la composición química de los organismos en la biósfera. Está presente en los ácidos nucleicos, los aminoácidos y las proteínas celulares de microorganismos, plantas y animales. Mientras algunas bacterias en simbiosis con plantas pueden incorporar directamente el nitrógeno gaseoso, los humanos no lo pueden hacer, a pesar de que deben ingerir de 1 a 2 g de nitrógeno por kg de masa corporal (Cherkasov et al., 2015).

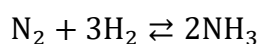
Los humanos fijan nitrógeno atmosférico de forma indirecta a través de diferentes procesos químicos. Dentro de éstos se destaca la fijación de nitrógeno en amoníaco. La importancia del compuesto en la economía mundial justifica la producción mundial.

El amoníaco es insumo de muchos tipos de industrias químicas dentro de las que se destaca la producción de fertilizantes y derivados. Cerca del 80% de la producción se emplea para producir fertilizantes suministrando de manera indirecta el 50% de la proteína consumida por la humanidad (Cherkasov et al., 2015; Daniel Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017; Kyriakou et al., 2017; Penkuhn & Tsatsaronis, 2016).

Existe una fuerte dependencia entre la producción de amoníaco y la fertilización de suelos. En 2016 se emplearon 116 millones de toneladas de fertilizantes nitrogenados. Para 2018 se ha estimado que se necesitarán 119.4 millones de toneladas. Se cree que esta dependencia crecerá en los próximos años (Daniel Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017).

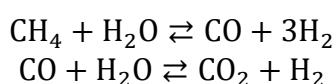
El amoníaco se obtiene principalmente a través del proceso Haber Bosch (PHB). Aproximadamente el 40% de la población mundial depende del nitrógeno fijado por este proceso (Cherkasov et al., 2015).

El PHB se basa en la siguiente reacción catalítica:



Los reactivos de la reacción; el nitrógeno y el hidrógeno, difieren en disponibilidad y reactividad. El nitrógeno está disponible en grandes cantidades en el aire atmosférico, en

forma de una molécula diatómica unida por un enlace triple con una energía de disociación de 930 kJ.mol^{-1} ; cuyo valor es mucho más alto que el de otras moléculas como en el H_2 (435 kJ.mol^{-1}) o el S_2 (214 kJ.mol^{-1}) (Nelson et al., 2008). Esta característica hace que el nitrógeno sea poco reactivo e inerte para las reacciones que suceden en condiciones cercanas a las ambientales. Por otra parte, el hidrógeno, que es más reactivo que el nitrógeno, no está disponible en grandes cantidades y debe obtenerse a través del proceso de la reforma del metano con vapor. Las reacciones de este proceso son las siguientes (Kirova-Yordanova, 2004, 2017):



Las reacciones anteriores revelan dos aspectos con impactos negativos sobre el ambiente: El primero de ellos es que el metano, uno de los reactivos, proviene del gas natural que es un recurso no renovable. El segundo tiene que ver con que uno de los productos, el dióxido, el monóxido de carbono y el metano son gases de efecto invernadero.

Los aspectos negativos asociados a las reacciones químicas que constituyen el núcleo del PHB o que se asocian al mismo tienen consecuencias que se reflejan en condiciones de proceso con un impacto significativo sobre los ecosistemas. Esta industria consume cerca del 1% del total de energía total en el mundo; el 2% de las reservas de gas natural y emite anualmente 3×10^8 toneladas métricas de gases de efecto invernadero (Cherkasov et al., 2015; D. Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017; Penkuhn & Tsatsaronis, 2016).

Ante estos inconvenientes, se han propuestos diferentes alternativas de solución. Entre otras están la configuración del proceso de síntesis; la investigación en nuevos catalizadores; la fijación térmica por plasma; el uso de metalocomplejos y la síntesis biológica de nitrógeno. De estas tecnologías, la FBN es una alternativa atractiva en la que la posibilidad de llevar a cabo el proceso a presión y temperatura ambiente, y el uso de fuentes renovables de materiales y energía, podrían inclinar la balanza a favor de procesos sostenibles y con un menor impacto sobre los ecosistemas (Cherkasov et al., 2015).

El interés actual por disponer de productos que minimicen el impacto concomitante a las actividades humanas ha hecho que las comunidades científicas tornen su interés en aprovechar los recursos biológicos y en emular los procesos que suceden de forma natural en los ecosistemas. La fijación de nitrógeno no es ajena a esta tendencia. Las relaciones planta-microorganismos; siendo la simbiosis entre *Rhizobium* spp. y leguminosas la más estudiada, y el estudio de los diazótrofos de vida libre son de particular interés. El uso de los recursos materiales y energéticos que realizan los organismos vivos marca límites respecto a la eficiencia.

El diseño en ingeniería requiere de puntos de comparación para incorporar estos aspectos en la implementación de bioprocesos en los que se aproveche el potencial de los recursos microbiológicos de forma integral. En este sentido los análisis basados en exergía aportan parámetros de medición porque estudian la eficiencia de los procesos a la luz de la primera y segunda ley de la termodinámica. En esta contabilidad se fundamentan los robustos análisis exergoeconómicos y exergoecológicos de los procesos de ingeniería.

En el presente trabajo se muestra la aplicación de balances de exergía en condiciones diferentes como las de un proceso fisicoquímico y las de un proceso biológico. Se espera que la incorporación de estos análisis influya sobre el diseño de procesos sostenibles y eficientes en el uso de recursos ecológicos.

En este sentido el presente trabajo responde al siguiente cuestionamiento: A la luz del análisis de exergía y la sostenibilidad de un proceso ¿Son comparables el desempeño exergético del proceso convencional de producción de amoníaco y la fijación biológica de nitrógeno?

4 OBJETIVOS

4.1 GENERAL

Comparar el desempeño exergético de la síntesis química de amoníaco y de la fijación biológica de nitrógeno

4.2 ESPECÍFICOS

- Adaptar una metodología para el análisis de procesos de síntesis química y de fijación biológica de nitrógeno empleando la exergía.
- Evaluar los balances de materia y energía de los procesos de síntesis química de amoníaco y de la fijación biológica de nitrógeno.
- Comparar índices de desempeño exergético en una base común a los procesos analizados.

5 MARCO REFERENCIAL

5.1 SÍNTESIS QUÍMICA DE AMONIACO

El nitrógeno es un compuesto esencial de los seres vivos. Los animales consumen nitrógeno en forma de compuestos orgánicos y se estima que requieren de 8 a 10 aminoácidos para su nutrición. Las necesidades diarias de nitrógeno para un humano promedio son de 1 a 2 g de nitrógeno por kg. masa corporal (Cherkasov et al., 2015) . No es entonces extraño que los compuestos de nitrógeno afecten de forma positiva o negativa los sistemas y que sean importantes para la alimentación humana.

El nitrógeno obtenido de forma industrial está en forma de amoniaco. El amoniaco es una materia prima usada por industrias tan diferentes como la de explosivos, la de plásticos y la de pinturas. Pero es en la industria de los fertilizantes donde el amoniaco tiene una relevancia superior.

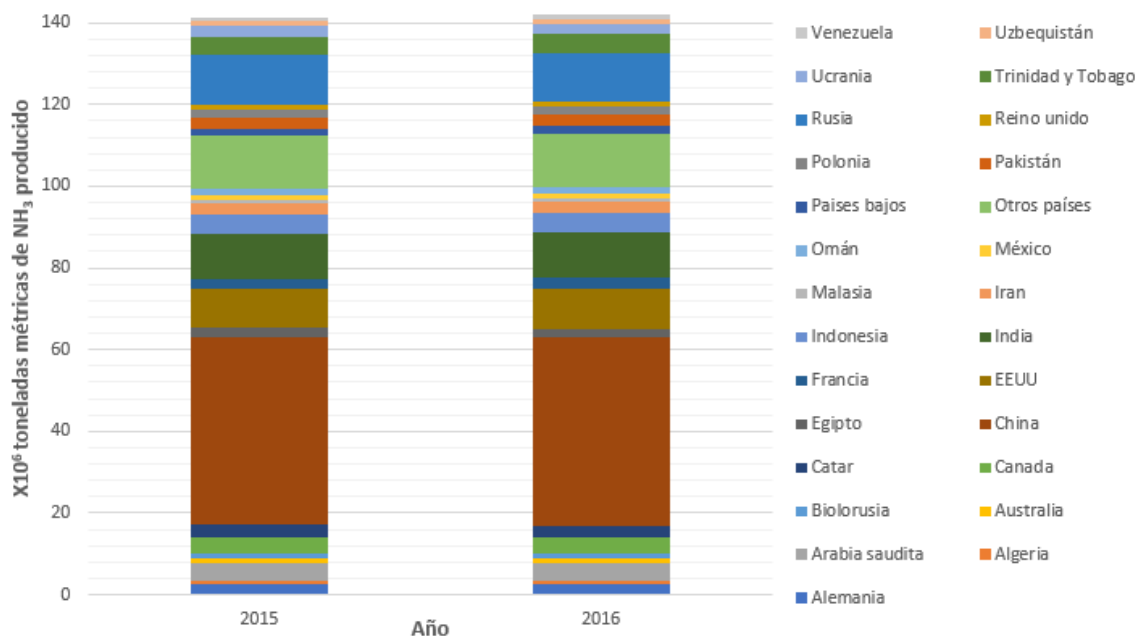
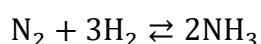


Gráfico 1 Países con una producción relevante de amoniaco, años 2015 y 2016. Se totaliza la producción mundial. Adaptado de U.S. Geological Survey (2017)

El 80% del amoniaco producido en el mundo; que entre los años 2015 y 2016 fue cerca de 140 millones de toneladas (Gráfico 1), es empleado en la producción de fertilizantes y por ende en la de alimentos.

La demanda de amoníaco en el mundo es provista, a escala industrial, por el proceso Haber Bosch (PHB). Este proceso, cuyo desarrollo e implementación sucedió hace ya más de 100 años, fue relevante para la explosión demográfica (Estupiñan-Silva & Quesada, 2010; Manchester, 2002; Witschi, 2000) por lo que se considera que esta reacción es uno de los descubrimientos tecnológicos más importante de toda la historia.

El proceso de síntesis química de amoníaco consiste en la reacción entre el nitrógeno diatómico y el hidrógeno llevado a cabo a en fase gaseosa a alta temperatura y presión en presencia de catalizadores:



Aunque la presión y la temperatura de operación del reactor en el que se lleva a cabo el proceso cambia de industria en industria, sus valores por lo general son altos (Ver tabla 1)

Tabla 1. Procesos de síntesis química de amoníaco. Temperaturas y presiones típicas de operación. Adaptado de Appl (1999)

Proceso	Presión [MPa]	Temperatura [°C]	Conversión [%]	Reciclo [S/N]
Haber Bosch	25	550	15-20	S
Kellog	30	500	20-30	S
Uhde	30	500	18-22	S
Claude	100	600	40-85	N
Casale	60	600	20-22	S
Fausser	30	530	18-20	S
Mont Cenís	10	400	10-20	S

Las temperaturas de operación del reactor están entre 400 y 600°C mientras las presiones van desde los 10 hasta los 100 MPa. Estas son condiciones que se alejan de la temperatura y presión del ambiente (25°C y 0.1 MPa). Estas condiciones extremas requieren de grandes cantidades de energía empleadas principalmente en los compresores, como potencia y en los intercambiadores de calor, los que a su vez elevan la presión y la temperatura respectivamente.

Las diferentes etapas del PHB se resumen así: en primer lugar la mezcla del gas de síntesis, que se recibe en parte desde el proceso de reforma de metano con vapor (PRMV) y del

proceso de licuefacción del aire (PLA) son comprimidos incrementando la presión. Luego, a través de intercambiadores de calor, el gas se calienta para que en el reactor, al alcanzar la temperatura de reacción, se combinen el nitrógeno y el hidrógeno en amoníaco. Esta reacción es catalizada. La mezcla que sale del reactor se enfría para que el amoníaco producido se condense y se separe de los gases, que aún contienen hidrógeno y nitrógeno sin reaccionar. Los gases sin reaccionar se comprimen y calientan nuevamente, no sin antes purgar una pequeña fracción de esta corriente para retirar algunos inertes que disminuyen la conversión en el reactor. La corriente recirculada se une con el gas fresco y retorna al reactor.

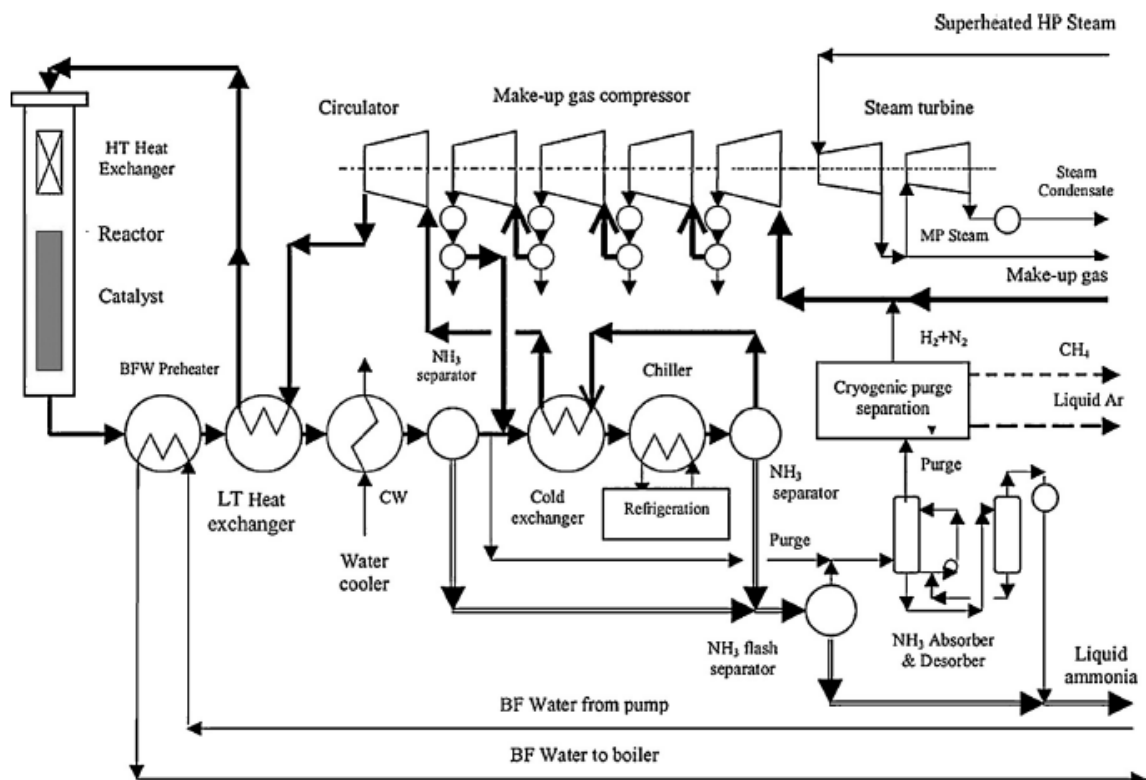


Figura 1. Proceso convencional de Haber Bosch (Hessel, Anastasopoulou, Wang, Kolb, & Lang, 2013)

La Figura 1 muestra las diferentes etapas que consolidan el PHB en un diagrama de proceso. Diferentes estudios muestran la conveniencia de emplear un diseño de cascada de energía, en el que el calor de una corriente caliente sirva para precalentar otras corrientes y las frías

para reducir la temperatura (D. Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017; Daniel Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017; Kirova-Yordanova, 2017).

Al ser una reacción catalizada y empleando otro enfoque que pretende mejorar el desempeño energético del PHB, se ha buscado mejorar el catalizador y con esto reducir la presión y la temperatura (Cherkasov et al., 2015). La siguiente tabla muestra el desarrollo de los catalizadores más usados en el PHB.

Tabla 2. Desarrollo de catalizadores empleados en el PHB (Liu, 2014)

Base catalizador	Año de invención	Inventor	Composición química
Fe ₃ O ₄	1913	BASF Alemania	Fe ₃ O ₄ +Al ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+...
Fe _{1-x} O	1986	Universidad de Tecnología de Zhejiang, China	Fe _{1-x} O ₄ +Al ₂ O ₃ +K ₂ O+CaO+...
Ru	1992	UK BP Japón	Ru-Ba-K/AC

En la tabla se distinguen dos tipos principales de catalizadores convencionales: aquellos basados en hierro y los que se basan en rutenio. Las diferencias de los catalizadores no sólo son químicas, también modifican las condiciones del PHB:

Tabla 3. Comparación parámetros de operación PHB en función de la catálisis (Lendzion-Bieluń, Pelka, & Arabczyk, 2009)

Tipo de catalizador	Recurso	Costo de producción relativo	Condiciones PHB			Consumo de energía [GJ.ton ⁻¹]
			T [°C]	P [MPa]	H ₂ /N ₂	
Fe	Abundante	1	350-525	10-30	2-3	≈27
Ru/AC	Escaso	≈53	325-450	≤10	2	≈27

En un proceso convencional de Haber Bosch (Figura 1) se usa gas de síntesis que contiene hidrógeno proveniente de gas natural y nitrógeno purificado a partir de aire. Mientras el nitrógeno está disponible en grandes cantidades en la atmósfera, el hidrógeno se obtiene a partir de un recurso no renovable (gas natural) en el proceso PRVM. Las reacciones que constituyen este proceso son las siguientes:



Las anteriores reacciones ocurren a una temperatura alta, 650°C (Frattini et al., 2016). Los requerimientos de energía de las reacciones (Entalpía de formación estándar) indican que es posible aprovechar cierta parte de la energía liberada. Otra conclusión importante es que es en este proceso preliminar en el que se producen grandes cantidades de gases de efecto invernadero. La síntesis química de amoníaco por el proceso HB no sólo demanda grandes cantidades de energía sino que además produce una gran cantidad de gases de efecto invernadero.

5.2 FIJACIÓN BIOLÓGICA DE NITRÓGENO

En la naturaleza el nitrógeno se transforma en diversos compuestos presentes en la geosfera. Dichas transformaciones se presentan de forma resumida en el ciclo geoquímico del nitrógeno. El ciclo del nitrógeno se divide convencionalmente en tres procesos: La fijación de nitrógeno, la nitrificación y desnitrificación. A su vez esta categorización se emplea para agrupar los microorganismos que participan del ciclo en forma de fijadores de nitrógeno, nitrificadores y desnitrificadores. Con el descubrimiento de nuevas rutas metabólicas y de nuevas especies microbianas los diferentes procesos se han recategorizado en 5 grupos: La amonificación, la nitrificación, la desnitrificación, el proceso anammox y la interconversión nitrito/nitrato (Stein & Klotz, 2016)

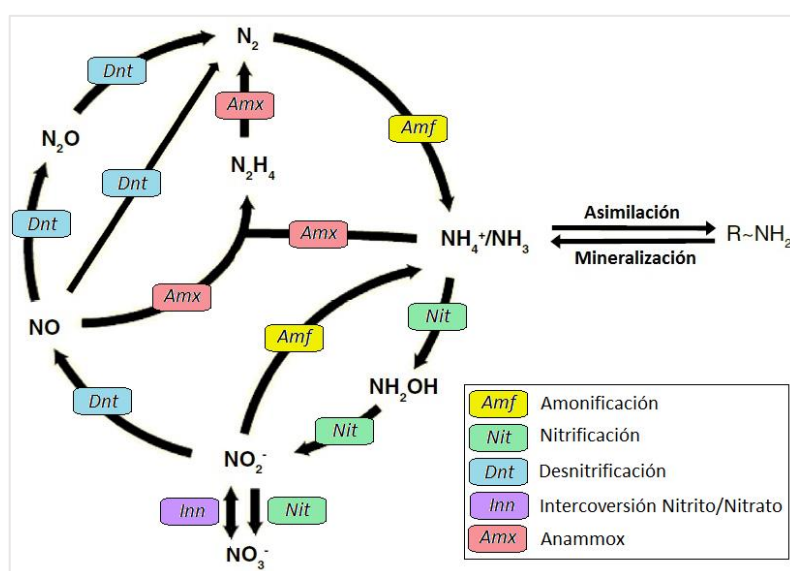


Figura 2. Ciclo geoquímico del nitrógeno (Adaptado de Stein & Klotz, 2016)

La posición relativa de los compuestos en el ciclo del nitrógeno se establece en función de las reacciones de oxido reducción (Tabla 4. Estados de oxidación de los compuestos del ciclo del nitrógeno)

Tabla 4. Estados de oxidación de los compuestos del ciclo del nitrógeno

Molécula	Nombre	Estado de oxidación	
C-NH ₂	Nitrógeno orgánico		
NH ₃ -NH ₄ ⁺	Amoníaco, amonio	-3	 Reducción (Más electrones)
N ₂ H ₄	Hidracina	-2	
NH ₂ OH	Hidroxilamina	-1	
N ₂	Nitrógeno diatómico	0	
N ₂ O	Óxido nitroso	+1	
NO	Óxido nítrico	+2	Oxidación (Menos electrones)
HNO ₂ -NO ₂ ⁻	Acido nitroso, nitrito	+3	
NO ₂	Dióxido de nitrógeno	+4	
HNO ₃ -NO ₃ ⁻	Ácido nítrico, nitrato	+5	

En el ciclo geoquímico, los compuestos se alternan entre dos formas opuestas: el nitrógeno inerte y el reactivo. El nitrógeno inerte es una molécula diatómica con una energía de disociación igual a 930 kJ.mol⁻¹ (Nelson et al., 2008). Esta característica física tiene como consecuencia la baja reactividad de la molécula en las condiciones del ambiente. Por otra parte los compuestos reactivos, disponibles para la biósfera, tienen su génesis en el ion amonio y en el amoníaco, NH₃ y NH₄⁺ en la Figura 2. Las transformaciones tienen como producto la producción de aminoácidos y proteínas que constituyen la biomasa. En una dirección opuesta el ion amoníaco y el amonio se transforman en iones inorgánicos que completan el ciclo geoquímico del nitrógeno.

La conversión de nitrógeno atmosférico a amoníaco es una reacción de reducción mediada por microorganismos. Aunque en la Figura 2, dos rutas conducen a la producción de amoníaco (denominadas amonificación); una sola ésta emplea nitrógeno atmosférico como fuente. El nitrógeno en dicha molécula tiene un estado de oxidación de 0. El amoníaco, que es una forma reactiva de la que se desprenden dos posibles rutas de transformación; la asimilación y la nitrificación, tiene un estado de oxidación -3 (Reddy, James, & Ladha, 2002; Rees et al., 2005; Stein & Klotz, 2016).

Existe una gran variedad de especies con la capacidad de fijar nitrógeno. Sin embargo, las no actúan de manera aislada sino conformando relaciones benéficas en los dos sentidos. Los sistemas simbióticos son quizá el grupo de fijadores de nitrógeno que suministra la mayor cantidad de nitrógeno reactivo en los ecosistemas. Existen también sistemas asociativos y especies de microorganismos libres. Cuando se hace referencia a microbios con la capacidad de metabolizar nitrógeno atmosférico (diatómico) en ausencia de otras formas nitrogenadas, se les denomina diazótrofos (*di*, dos; *azo*, nitrógeno; *trofo*, metaboliza) (Cherkasov et al., 2015; Evans & Barber, 1977; Rees et al., 2005; Stein & Klotz, 2016)

Tabla 5. Distribución Filogenética de los grupos y géneros de organismos fijadores de nitrógeno (Schaechter, 2004).

Familia y Género	Familia y Género	Familia y Género	Familia y Género
Acetobacteriaceae <i>Acetobacter</i> ¹²	Methanomondaceae <i>Methylobacter</i> <i>Methylococcus</i> ³	Chroococcaceae <i>Chlorogloea</i> <i>Chroococcidiopsis</i> <i>Gloeotheca</i> <i>Synechococcus</i>	Oscillatoriaceae <i>Lyngbya</i> <i>Microcoleus</i>
Azotobacteraceae <i>Azomonas</i> <i>Azotobacter</i> ¹ <i>Azotococcus</i> <i>Beijerinckia</i> <i>Derxia</i> <i>Xanthobacter</i>	Methylocystis <i>Methylomonas</i> <i>Methylosinus</i> ³	Mastigocladaceae <i>Mastigocladus</i>	Oscillatoria <i>Phormidium</i> <i>Plectonema</i>
Bacillaceae <i>Paenibacillus</i> (Bacillus) ¹⁵ Clostridium ¹⁶ Desulfotomaculum ⁶	Pseudomonadaceae <i>Pseudomonas</i> ⁴	Michrochaetaceae <i>Michrochaete</i>	Pleurocapsaceae <i>Pleurocapsa</i>
Baggiatoaceae <i>Baggiatoa</i> <i>Thiothrix</i> <i>Vitreoscilla</i>	Rhizobiaceae <i>Allorhizobium</i> <i>Rhizobium</i> ¹⁴ <i>Sinorhizobium</i>	Nistocaceae <i>Anabaena</i> <i>Anabaenopsis</i> <i>Aphanizomenon</i> <i>Aulosira</i> <i>Cylindrospermum</i> <i>Nodularia</i> <i>Nostoc</i> <i>Pseudanabaena</i> <i>Raphidiopsis</i> <i>Richelia</i>	Rivulariaceae <i>Calothrix</i> <i>Dichothrix</i> <i>Gleotrichia</i>
Chlorobiaceae <i>Chlorobium</i> ¹⁰ <i>Pelodictyon</i>	Hypomicrobiaceae <i>Azorhizobium</i>	Scytonemataceae <i>Scytonema</i> <i>Tolypothrix</i>	Stigonemataceae <i>Fischerella</i> <i>Hapalosiphon</i> <i>Stigonema</i> <i>Westelliopsis</i>
Chloroflexaceae <i>Chloroflexus</i>	Phyllobacteriaceae <i>Mesorhizobium</i>	Corynebacteriaceae <i>Anthrobacter</i>	Thiobacteriaceae <i>Thiobacillus</i> ¹⁰
Chromatiaceae <i>Amoebobactor</i> <i>Chromatium</i> <i>Ectothiorhodospira</i> <i>Thiocapsa</i> <i>Thiocystis</i>	Bradyrhizobiaceae <i>Bradyrhizobium</i> ¹³	Enterobacteriaceae <i>Citrobacter</i> <i>Enterobacter</i> <i>Erwinia</i> <i>Escherichia</i> <i>Klebsiella</i> ²	Vibrionaceae <i>Vibrio</i> ⁵
	Rhodospirillaceae <i>Rhodomicrobium</i> <i>Rhodopseudomonas</i> <i>Rhodospirillum</i>		Familia desconocida <i>Alcaligenes</i> ⁴ <i>Desulfovibrio</i> ⁶
	Spirillaceae <i>Aquaspirillum</i> <i>Azospirillum</i> ¹¹ <i>Campylobacter</i> ⁷ <i>Herbaspirillum</i> <i>Streptomycetaceae</i> ⁹ <i>Frankia</i> ⁸		

¹ Heterótrofa aerobia; ² Patógeno; ³ Oxidante de CH₄; ⁴ Heterótrofo; ⁵ Heterótrofo acuático; ⁶ Reductor de SO₄; ⁷ Microaerófilo y Algunos patógenos; ⁸ Presente en nódulos de no leguminosas; ⁹ Termófila carboxidótrofica ¹⁰ Oxidante de H₂S; ¹¹ Asociativa con plantas; ¹² Endofítica del arroz; ¹³ Presente en Nódulos de la Soya; ¹⁴ Presentes en nódulos de leguminosas; ¹⁵ Aerobios facultativos; ¹⁶ Anaerobios.

En la Tabla 5 se resumen los diferentes grupos filogenéticos que constituyen los microorganismos fijadores de nitrógeno, siendo la familia Rhizobiaceae, con los género *Allorhizobium*, *Rhizobium* (Presente en los nódulos radicales) y *Sinorhizobium* los más estudiados y característicos.

Debido a que esta reacción bioquímica es bastante sensible al oxígeno, tanto microorganismos como plantas consolidan una relación simbiótica en la que se desarrollan mecanismos de protección física; los que a su vez evitan la inactivación de la enzima y favorecen la reacción (Ribeiro, Alloing, Mandon, & Frendo, 2015)

5.2.1 Sistemas simbióticos

En el grupo de los sistemas simbióticos se encuentran microorganismos y plantas que conforman una relación mutualista. La formación de nódulos (Ver Figura 3) es una característica usual de estos sistemas.



Figura 3. Nódulos radicales en una planta de maní (Arachis hypogaea) (Khan Academy, 2018)

El nódulo surge a partir de un proceso de infección sobre los pelos radiculares en las raíces de las plantas (Figura 4). En esta estructura los microorganismos suministran directamente a la planta el amoniaco sintetizado a partir del nitrógeno atmosférico y a cambio la planta proporciona los elementos necesarios para la generación de ATP del metabolismo

microbiano. El nódulo es un sitio propicio para que la enzima nitrogenasa, que facilita la reacción bioquímica de fijación, desempeñe su función en un ambiente libre de oxígeno.

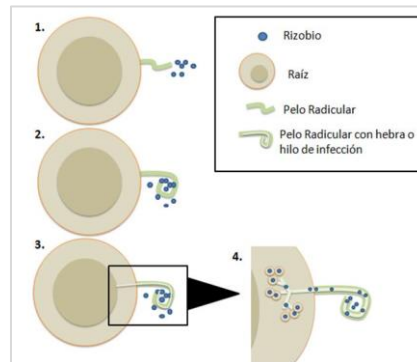


Figura 4. Proceso de formación de un nódulo sobre un pelo radicular

Uno de los sistemas simbióticos más documentados está formado por microorganismos del género *Rhizobia* que generan nódulos en diferentes fabáceas como la soya (*Glicine max*) o el frijol (*Phaseolus vulgaris*).

Por otra parte, existe simbiosis con formación de nódulos en plantas no fabáceas (o no leguminosas) como aquella inducida por actinomicetos del género *Frankia*. De estas dos tipos de relaciones simbióticas, los *Rhizobia* fijan una la mayor cantidad de nitrógeno, que se estima 25 a 250 kg N.ha⁻¹ por temporada (Cooper & Scherer, 2012). Una tercera relación simbiótica está formada por cianobacterias que se alojan extracelularmente en las hifas de hongos que conforman líquenes, en las cavidades de las hojas de *Azolla* o en los tallos de las briofitas. (Leppänen, Salemaa, Smolander, Mäkipää, & Tirola, 2013; Zhong, Lemke, & Nelson, 2009)

La nitrogenasa es muy sensible al oxígeno. Los microorganismos diazotróficos emplean diversos mecanismos para proteger la enzima de la inactivación irreversible por O₂. En estos mecanismos se encuentran (Rees et al., 2005):

- La fijación de nitrógeno y el metabolismo se realiza exclusivamente bajo condiciones anaeróbicas como en el *Clostridium*.
- Permanecer en condiciones facultativas, pero sólo fijando nitrógeno en condiciones anaeróbicas (Ejemplo *Klebsiella*)

- Consumiendo el oxígeno a través de respiración excesiva. Esto proporciona condiciones microaerófilas en lugar de aeróbicas. (Ejemplo *Azotobacter*)
- Viviendo en colonias cubiertas por una capa de lama que restringe la difusión de O₂.
- Por separación espacial de la nitrogenasa y los sitios de fotosíntesis (oxigénicos). Un ejemplo de esto son los heterocistos de cianobacterias como la *Anabaena*
- Controlando la difusión de oxígeno a través de barreras físicas y por enlace con leghemoglobina, como sucede en los nódulos de las legumbres.
- La síntesis de enzimas de barrido para el oxígeno tóxico y H₂O₂. Por ejemplo, la síntesis de peroxidasa ascorbato en nódulos de las raíces de leguminosas.

El proceso de nodulación de las plantas es además favorecido por un gran número de cofactores. En la tabla 6 se incluye un resumen de los elementos químicos que influyen sobre el proceso de nodulación.

Tabla 6. Elementos que actúan como factores en la nodulación de plantas (Cooper & Scherer, 2012)

Elemento	Tipo de afectación
Fósforo (P)	El proceso de fijación demanda ATP para la reacción de la nitrogenasa. La síntesis de ácidos nucleicos y de fosfolípidos depende del P Se recomiendan dosis de mínimo 0.5 µg P.l ⁻¹ en la solución externa.
Calcio (Ca)	Es importante para las instancias iniciales de infección. El calcio hace parte de la estructura de los nódulos. Los suelos ácidos están relacionados disponibilidad restringida de Ca
Azufre (S)	La deficiencia de S afecta negativamente el desarrollo de los nódulos y su función, al reducir la concentración de leghemoglobina y de ATP disponibles. Dos no <i>hemo</i> proteínas sensibles al oxígeno contienen Fe ₄ S ₄ y están ligadas a la actividad de la enzima nitrogenasa. La deficiencia de S también afecta la actividad de otras enzimas que participan en la fijación de N.
Molibdeno (Mo)	Mo es un componente metálico de la nitrogenasa. La simbiosis <i>rhizobia-legumbre</i> requiere del elemento. Su privación disminuye el número de nódulos. En concentraciones de 100 g Mo.ha ⁻¹ incrementa la actividad de la nitrogenasa.
Hierro (Fe)	Es un nutriente tanto para la planta como para los nódulos en las raíces. Es un componente de muchas enzimas como la nitrogenasa, la ferredoxina, leghemoglobina y algunas hidrogenasas. Es necesario entonces para una mayor nodulación y crecimiento.
Boro (B)	Necesario para la formación de los nódulos. El boro es 4 veces más abundante en los nódulos que en las raíces. También es necesario para que el microorganismo inicie la infección de la planta.
Cobalto (Co)	Su deficiencia afecta la infección y retarda la formación del nódulo. Además incrementa la formación de leghemoglobina
Níquel (Ni)	Es un constituyente de varias hidrogenasas, aunque existen evidencias débiles de que las condiciones de fijación de nitrógeno no están relacionadas con la deficiencia de nitrógeno.

5.2.2 Sistemas asociativos y diazótrofos libres

Los diazótrofos de vida libre son ubicuos en el suelo. Debido a que tienen limitaciones de carbono que a diferencia de los sistemas simbióticos es suministrado en la rizosfera, las cantidades de nitrógeno fijadas por esta clase de sistemas es bastante baja (Menor a $1 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{año}^{-1}$) (Cherkasov et al., 2015; Weidner, Pühler, & Küster, 2003; Brewin & Legocki, 1996)

5.2.3 Reacción enzimática de la fijación biológica de nitrógeno

El enlace triple de los átomos en la molécula de di nitrógeno tiene una energía de disociación de $930 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ que es comparativamente mayor al de otras moléculas químicas como el enlace doble en CN ($615 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) y en el enlace sencillo del NO ($222 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Nelson et al., 2008). Para romper este enlace se requiere de una gran cantidad de energía y la reacción debe ser mediada por enzimas. Este hecho se da en la naturaleza y es emulado en el método convencional del PHB.

En los microorganismos que fijan nitrógeno las principales etapas de la reacción son iguales. La enzima responsable de la fijación de nitrógeno es exclusiva de los microorganismos fijadores. Se han reconocido tres sistemas enzimáticos diferentes a nivel genético y por el complejo metálico asociado a la molécula: el sistema molibdeno nitrogenasa (Nif), la vanadio nitrogenasa (Vnf) y la hierro nitrogenasa (Anf). De estos sistemas, la molibdeno nitrogenasa (Figura 5) es la más abundante (Zhao, Bian, Zhou, & Huang, 2006).

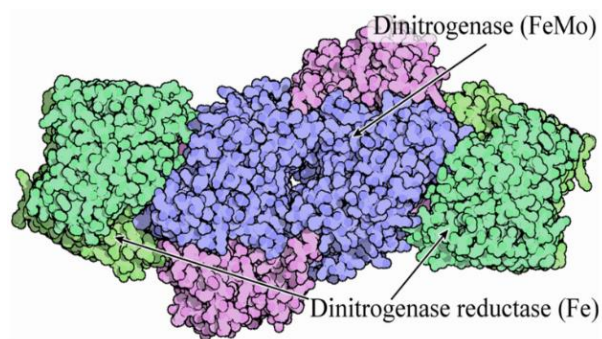


Figura 5. Estructura de la nitrogenasa. Molibdeno nitrogenasa (Berman et al., 2000)

La enzima nitrogenasa a su vez está constituida por 2 proteínas: La dinitrogenasa, que enlaza y reduce las moléculas de nitrógeno diatómico y la dinitrogenasa reductasa, que reduce la dinitrogenasa (Cooper & Scherer, 2012; Evans & Barber, 1977; Rees et al., 2005).

La reacción de la nitrogenasa requiere energía (ATP) y equivalentes reductores (electrones) o flavodoxina. Si bien no se conoce plenamente el mecanismo de la molibdeno nitrogenasa, se han propuesto 4 etapas para describirlo (Figura 6): (i) la formación de un complejo entre la proteína reducida de hierro con dos moléculas de ATP y la proteína MoFe (ii) la transferencia de electrones entre las dos proteínas acopladas con la hidrólisis de ATP (iii) la disociación de la proteína de hierro acompañada por la re-reducción e intercambio de ATP y (iv) la repetición de este ciclo hasta que un número suficiente de electrones y protones se han acumulado para reducir el sustrato disponible.

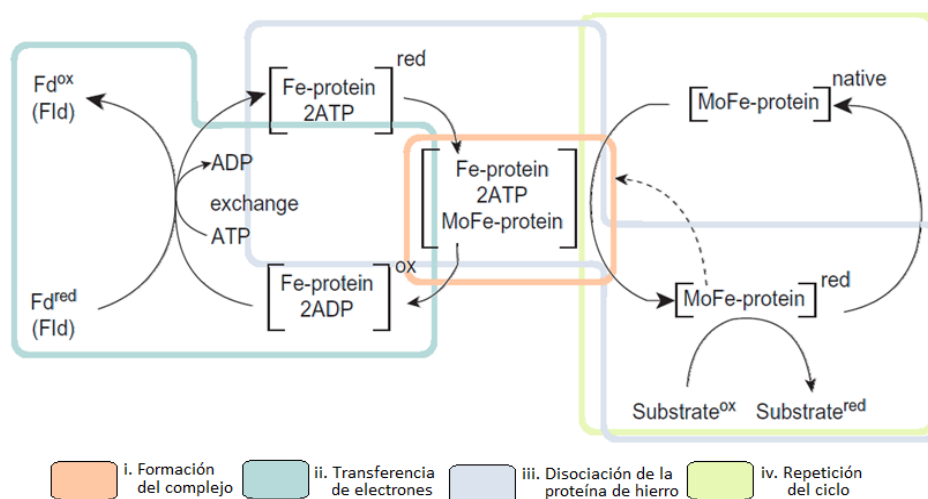
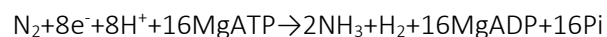


Figura 6. Esquema para la renovación de la nitrogenasa Adaptado de Cooper & Scherer, (2012) y Rees et al. (2005)

Las reacciones esquematizadas en la Figura 6 se resumen en la siguiente reacción global de la FBN:



De manera natural, la enzima nitrogenasa puede catalizar la reducción de amonio a temperaturas ambientales. Se requieren 16 ATP por mol de N_2 reducido, lo que corresponde a un gasto energético de casi 5 eV por cada mol de N_2 . (Aproximadamente $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ N}_2$) (Vojvodic, James, et al., 2014)

Las reacciones principales que simplifican la FBN, mediadas por la enzima nitrogenasa se resumen en la Figura 7.

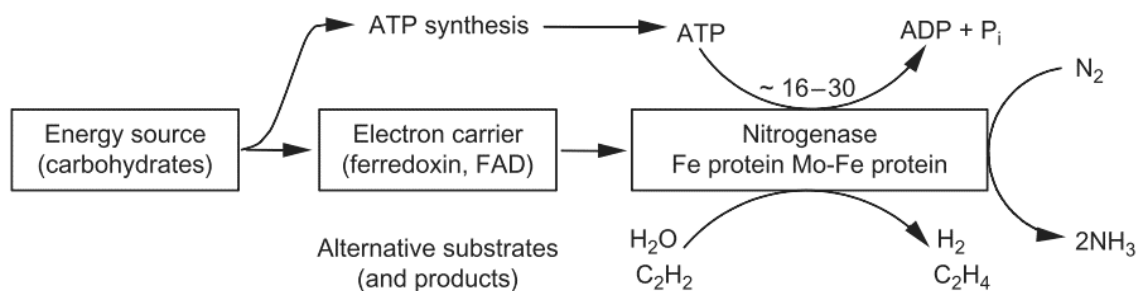


Figura 7. Suministro de energía y principales reacciones del sistema nitrogenasa (Evans & Barber, 1977)

En la posible simbiosis de fijadores de nitrógeno, la fuente de energía se representa en carbohidratos suministrados por la planta, útiles para sintetizar ATP necesario para la reacción de conversión de nitrógeno atmosférico en amoníaco. La Figura 7 menciona también las moléculas que transportan electrones (ferrodoxina y FAD). De igual manera se muestra contextualmente la reducción de acetileno, que es útil a nivel de laboratorio para hacer seguimiento de la reacción enzimática de la nitrogenasa. La producción de nitrogenasa consume de 16 a 30 ATP.

5.3 EXERGÍA

5.3.1 Definición

La exergía es un parámetro que mide simultáneamente la cantidad y la calidad de la energía. En el contexto de la termodinámica, la exergía sintetiza la primera y segunda ley de la termodinámica en una sola medida. Se define de la siguiente manera:

La exergía es la máxima cantidad de trabajo útil que un sistema puede entregar a través de un proceso reversible hasta que alcanza el equilibrio termodinámico con el ambiente cercano.

Son sinónimos de exergía la energía disponible (Concepto del que ya hablaba Josiah Willard Gibbs) y la disponibilidad (Término acuñado en el MIT en 1940). La palabra exergía fue

empleada por primera vez en Europa en 1950 y su uso se extendió quizá por su semejanza con las palabras energía y entropía (Cengel & Boles, 2015).

La exergía establece un valor límite máximo para el trabajo que un sistema, en contacto con el ambiente, puede entregar sin que se quebranten la primera y segunda ley de la termodinámica (Cengel & Boles, 2015; Modarresi, Wukovits, & Friedl, 2010). Si bien la exergía tiene las mismas unidades de la energía, conceptualmente tienen diferencias: La principal de estas es que mientras la energía se conserva la exergía es igual para los procesos reversibles y se destruye en los procesos reales (Jorgensen & Svirezhev, 2004). La tabla 7 resume otras diferencias:

Tabla 7. Diferencias entre la energía y la exergía (J. Szargut, Morris, & Steward, 1988)

ENERGÍA	EXERGÍA
Está sujeta a la ley de la conservación	Se exime de la ley de la conservación
Es función del estado de la materia en consideración.	Es función del estado de la materia en consideración y el de la materia en el ambiente
Se calcula con base en cualquier estado de referencia	El estado de referencia es impuesto por el ambiente, que puede variar
Incrementa al igual que la temperatura	Para los procesos isobáricos alcanza un mínimo a la temperatura del ambiente. Para temperaturas más bajas la exergía se incrementa en la misma proporción que la caída de temperatura.
En el caso del gas ideal depende de la presión	Depende siempre de la presión
Para un vacío ideal es 0	Para un vacío ideal es positiva

La exergía o energía disponible está definida como la máxima cantidad de trabajo disponible que puede ser obtenido a partir de un sistema o recurso cuando este está en equilibrio con los alrededores a través de un proceso reversible en el que al sistema solo se le permite interactuar solo con el ambiente (Dewulf, Van Langenhove, & Dirckx, 2001)

El análisis de la exergía de un proceso se basa en la cuantificación de la cantidad y la valorización de calidad de la energía midiendo la degradación de esta. Mediante esta metodología se caracterizan los componentes del proceso y se identifican las etapas y elementos con baja eficiencia termodinámica. Dicho de otra manera, el análisis de exergía detecta y valora cuantitativamente la causa de las imperfecciones termodinámicas de los procesos térmicos y químicos mostrando de paso las posibilidades de mejoría. (Modarresi, Wukovits, & Friedl, 2008; J. Szargut et al., 1988).

5.3.2 Reversibilidad e irreversibilidad

En el cálculo de la exergía se emplean recurrentemente los conceptos de *reversibilidad* e *irreversibilidad*. En los dos casos se hace alusión a un proceso termodinámico que sucede entre un estado inicial y final. Se dice que un proceso es *reversible* cuando es posible transferir la misma cantidad de energía para retornar al estado inicial. Se dice que un proceso es *irreversible* cuando aún retornando al estado inicial, se transfieren cantidades diferentes de energía hacia y desde el ambiente. Mientras un proceso reversible es una idealización termodinámica, que marca un límite en cuanto a transferencia de energía concierne; los fenómenos físicos en la naturaleza son irreversibles por lo que la energía se pierde en el ambiente y no puede recuperarse para hacer que el proceso transcurra en dirección inversa.

5.3.3 Eficiencia termodinámica

La eficiencia termodinámica mide el aprovechamiento de la energía suministrada en función de la energía que se aprovecha. La exergía es útil para medir y comparar el desempeño de los procesos en lo que concierne al uso de los recursos energéticos disponibles.

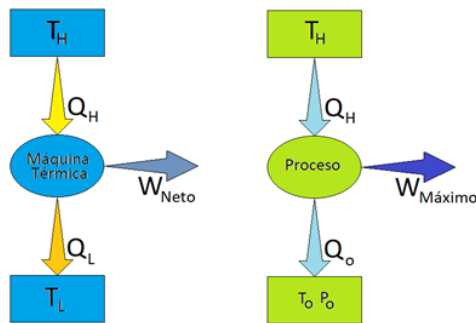


Figura 8. Representación esquemática de una máquina de Carnot y de un proceso genérico en una máquina térmica

La Figura 8 muestra dos máquinas térmicas. La primera máquina térmica se denomina máquina de Carnot y representa un sistema que recibe energía en forma de calor (Q_H) desde una fuente de alta temperatura (T_H). Parte de esta energía se transforma en trabajo (W_{Neto}) y otra se transfiere en forma de calor (Q_L) hacia un foco de baja temperatura (T_L). La eficiencia de esta máquina es un cociente del trabajo aprovechado y la energía suministrada en forma de calor:

$$\eta = \frac{W_{Neto}}{Q_L} \quad \text{Ecuación 1}$$

Teniendo en cuenta que el trabajo aprovechado por la máquina es la energía que ingresa sin la energía que se pierde, ambas en forma de calor, se concluye que la eficiencia es:

$$\eta = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} \quad \text{Ecuación 2}$$

El máximo calor transferido es directamente proporcional a la temperatura absoluta de los focos a alta temperatura y a baja temperatura (T_H y T_L respectivamente). Bajo estas condiciones, y en función de la temperatura, nos encontramos con la máxima eficiencia posible para esta máquina:

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H} \quad \text{Ecuación 3}$$

Ahora bien, en un proceso reversible se obtiene la máxima eficiencia posible y esta es función de las temperaturas absolutas de la fuente y el sumidero de calor. Sin embargo, en una máquina real, las irreversibilidades descompensan el balance de energía reduciendo la eficiencia máxima.

En un proceso genérico, como el que se esquematiza en el lado derecho de la Figura 8, que funciona de manera cíclica entre una fuente y sumidero de calor; al igual que la máquina de Carnot, tiene una eficiencia máxima limitada por la temperatura. Para este caso particular la temperatura a la que se cede calor es la temperatura del ambiente.

El trabajo máximo disponible para este proceso, empleando la definición la eficiencia de Carnot es:

$$W_{Máximo} = \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) Q_H \quad \text{Ecuación 4}$$

Para calcular la exergía de un sistema, es necesario entonces conocer la temperatura que limita la eficiencia máxima y esta temperatura es la del ambiente. Las condiciones del

ambiente son un nivel de referencia a partir a partir del cual se calcula la máxima cantidad de trabajo disponible en un proceso.

5.3.4 Energía disponible y estado de referencia.

Afirmar que la naturaleza se encuentra en equilibrio termodinámico dista de la realidad. El viento, las corrientes marinas son una muestra de la dinámica de la energía fluyendo en los sistemas naturales. Las diferencias en presión, temperatura y potencial químico (función de la concentración de las diferentes especies químicas) impulsan los intercambios de materia y energía de los sistemas naturales, los que a su vez constituyen los ciclos geoquímicos de los elementos y las cadenas tróficas en la biósfera. A pesar de la complejidad inherente a los fenómenos naturales, el análisis de la exergía requiere un punto de referencia para el que la disponibilidad de la energía sea cero. El estado de referencia para la exergía se basa en el equilibrio termodinámico de los sistemas (mecánicos, químicos o biológicos) con los alrededores (con el ambiente inmediatamente cercano).

Un sistema que se encuentra a la misma presión y temperatura que el ambiente está en equilibrio termodinámico y la energía útil de dicho sistema es nula. Este hecho es básico para definir las condiciones estándar de referencia para el componente físico de la exergía. Se dice que un sistema que a través de un proceso en el que se consume energía disponible se acerca a u estado tal en el que está en equilibrio con el entorno y cesa de transferir energía. Este estado se conoce como *punto o estado muerto*.

5.4 CÁLCULO DE EXERGÍA

5.4.1 Volumen de control

Para calcular la exergía de un sistema físico, químico o biológico es importante definir el volumen de control. Un volumen de control está conformado por límites físicos o hipotéticos a través de los cuales se transfiere materia y energía desde y hacia el sistema. Los límites de un volumen de control separan el sistema del ambiente que influye sobre el mismo y del universo, que no tiene influencia directa sobre el sistema.

Una de las ventajas principales de este modelo es que pueden representar una gran variedad de sistemas: procesos químicos, sistemas biológicos o incluso ecosistemas completos. El modelo simplifica la complejidad inherente a los mecanismos de conversión de materia y energía presente en el sistema.

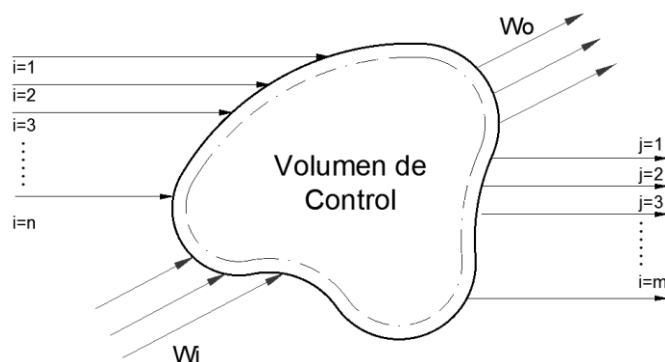


Figura 9. Representación esquemática de un volumen de control

La Figura 9 representa un volumen de control genérico con múltiples ingresos y salidas de materia y energía. En un proceso real, al interior de un volumen de control pueden ocurrir reacciones químicas que transforman las moléculas o transformación de energía. De igual manera, al interior de un volumen de control tanto la materia como la energía se pueden acumular.

5.4.2 Balances de materia y energía

Una consecuencia importante de la primera ley de la termodinámica es que la materia y la energía se conservan y por lo tanto es posible contabilizarlas. Un volumen de control simplifica el balance de materia y energía de los procesos químicos, físicos o biológicos. En un volumen de control como el de la Figura 9 es posible calcular la materia que ingresa y sale, la que reacciona y la que se acumula mediante la siguiente expresión

$$\sum \dot{m}_i - \sum \dot{m}_o + r_p V_R = \frac{dm}{dt} \quad \text{Ecuación 5}$$

El primer y segundo término de la ecuación son los flujos de materia ingresando o saliendo del sistema, el tercer término es la velocidad de reacción de una especie química (La variación de la concentración respecto al tiempo) multiplicado por el volumen de reacción.

Estos términos igualan a la velocidad con la que se acumula materia. En la ecuación 5 se pueden realizar las siguientes simplificaciones: Los términos de entrada y salida son 0 para un sistema cerrado; en ausencia de reacción química no se tiene en cuenta el término asociado a la velocidad de reacción y si el proceso transcurre en estado estable la acumulación es nula.

El balance de energía sobre un volumen de control como el de la ilustración en cuestión es:

$$\sum \dot{m}_i h_i - \sum \dot{m}_o h_o + \frac{\dot{m}_K}{2} (\hat{V}_i^2 - \hat{V}_o^2) + \dot{m}_P g(z_i - z_o) + \dot{W} + \dot{Q} = \rho V C_p \frac{dT}{dt}$$

Ecuación 6

En el balance anterior la energía que ingresa y sale con la materia se calcula como una función de la entalpía másica de la respectiva corriente. En la ecuación se consideran también la energía cinética y potencial al igual que las interacciones de trabajo y calor. La energía acumulada en el volumen de control causa la variación de la temperatura la que a su vez es función de la capacidad calorífica, la densidad y el volumen mismo de control. Al igual que el balance de materia, el de energía puede simplificarse considerando, por ejemplo, que si el sistema es cerrado la variación de entalpía se modifica por la variación de energía interna, o que la energía cinética y potencial de las corrientes son despreciables frente a las otras formas de energía, o que el proceso está en régimen de estado estable por lo que la acumulación de energía es nula.

5.4.3 Estado de referencia para el punto muerto de los procesos

El valor promedio de la temperatura global es 25°C y la presión atmosférica a nivel del mar, 101325 Pa, son dos valores que, representados por P_0 y T_0 constituyen las condiciones normales. Este estado termodinámico sirve de referencia para el cálculo de gran parte de las propiedades termodinámicas reportadas en la literatura técnica y además se constituye en un referente para el cálculo de la exergía física. En las ecuaciones que siguen, para identificar una propiedad calculada a P_0 y T_0 se escribe usando el subíndice 0.

En relación con la exergía química y su estado de referencia, se consideran sustancias muy estables para las que la disponibilidad de energía es 0. En esta definición se hace una distinción entre las sustancias que se forman por reacciones químicas cuya espontaneidad es caracterizada por entalpías de formación negativas y sustancias estables que deben romper una gran barrera energética para que puedan reaccionar. El estado de referencia se constituye con las moléculas estables, mas no con las que tengan una cantidad baja de energía.

Tabla 8. Ejemplo de sustancias de referencia para la exergía química

GEÓSFERA	Atmósfera	O ₂ , N ₂ , CO ₂ , Aire saturado húmedo
	Hidrosfera	Agua líquida saturada
	Litósfera	CaSO ₄ ·2H ₂ O CaCO ₃

Algunas sustancias empleadas como referencia y su ubicación en la geosfera se muestran en la Tabla 8. El nitrógeno, por ejemplo, es una molécula de referencia para los nitritos y nitratos y el agua, en la hidrosfera es referencia para el hidrógeno.

5.4.4 Exergía en sistemas biológicos

Los sistemas biológicos son sistemas físicos y químicos complejos. Los principios y métodos derivados de las ciencias físicas y químicas pueden ser aplicados directamente a sistemas vivientes. En el contexto de la termodinámica se considera que los sistemas biológicos son sistemas abiertos en permanente desequilibrio termodinámico con su entorno. Bien sea a nivel celular, como individuos o poblaciones, los organismos (los sistemas biológicos) obedecen estrictamente la primera y segunda ley de la termodinámica (Zhou, MaHinman, & Hinman, 1996).

La transferencia de energía de los organismos con su entorno genera un cambio correspondiente en el entorno cercano (El ambiente). Un ejemplo es la fotosíntesis. El incremento de energía interna de las plantas se realiza a expensas del decrecimiento de la energía solar en el medio ambiente. La energía total del ecosistema permanece constante. Durante este proceso parte de la energía solar es convertida en energía química y que se fija en las plantas que conforman el ecosistema. Otra parte de esta energía química se emplea para mantener las actividades metabólicas como la osmosis, la absorción, el transporte de

nutrientes y la evapotranspiración. La energía restante se utiliza para la construcción de nuevos tejidos que son almacenados en las plantas en forma de energía interna, que a su turno puede ser transferida a través de las cadenas alimenticias conformadas por una gran variedad de consumidores (Tzanakakis & Angelakis, 2011; Zhou et al., 1996).

Para los sistemas biológicos es imposible intercambiar energía sin pérdidas hacia el ambiente. Cada transferencia está acompañada por una liberación de energía en forma de calor lo que incrementa la entropía del universo, en concordancia con la segunda ley de la termodinámica. La energía es transformada continuamente a partir de fuentes de alta calidad degradándose gradualmente hasta que; ya en equilibrio con el entorno, no existe energía disponible para llevar a cabo ningún proceso de manutención de la vida en un estado de alta organización.

Los intercambios de energía entre los organismos y su medio ambiente ocurren de igual manera que en los sistemas artificiales: La energía se transfiere en forma de calor, trabajo o materia en procesos isobáricos e isotérmicos principalmente (A presión y temperatura constante). Por lo tanto, la transferencia de energía en un microorganismo puede también ser modelada según la ecuación 6. Despreciando los términos asociados a la energía cinética y potencial, el incremento (o descenso) de energía en un organismo vivo en términos de la energía total se expresa mediante la siguiente ecuación (Ecuación 7). (Jørgensen, Nielsen, & Mejer, 1995; Tzanakakis & Angelakis, 2011; Zhou et al., 1996):

$$\begin{aligned}\Delta H_S &= (H_{Ex} - H_{In}) + (Q_i - Q_o) + \sum W \\ \Delta H_S &= \Delta H_{Ex-In} + \sum Q + \sum W\end{aligned}$$

Ecuación 7

En los balances de energía precedentes, la entalpía del sistema H ingresa con la materia consumida en la ingestión y sale con la egestión y excreción. La diferencia de estas dos es el incremento neto de energía. De igual manera, en el balance se consideran las formas de energía térmica entrante y saliente, es decir, el calor Q recibido y liberado al entorno. Esto se traduce en el intercambio neto de calor que corresponde a la sumatoria del calor recibido y emanado. Un tercer término corresponde a todas las formas de trabajo mecánico (Con

excepción del trabajo de expansión-compresión) realizadas por y sobre el sistema biológico. Finalmente, el incremento de energía del sistema biológico corresponde a ΔH_s . De esta energía almacenada, los organismos emplean una parte para la formación de tejidos y materiales de almacenamiento. Otra parte (la mayor parte) se emplea en la respiración de mantenimiento. Una fracción pequeña es retirada del sistema en forma de excreciones.

5.4.5 Componentes del cálculo de la exergía.

Las corrientes i, j en el volumen de control (Figura 9) son flujos de materia. En dichos flujos, que ingresan o salen, la exergía se calcula por intermedio de sus componentes químico, térmico y mecánico. La suma de los componentes térmicos y mecánicos es la exergía física de una corriente.

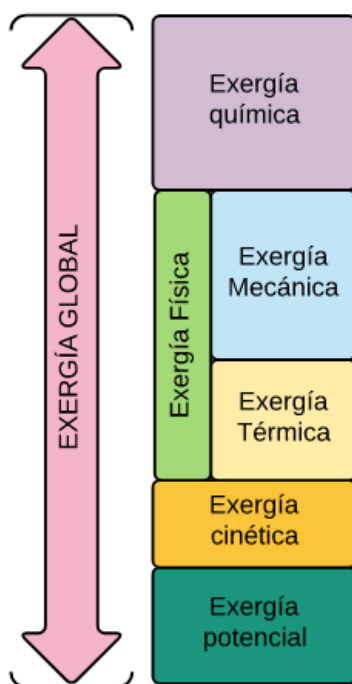


Figura 10. Componentes del cálculo de la exergía Adaptado de Querol, Gonzalez-Regueral, & Perez-Benedito, (2013a)

El cálculo de la exergía y los factores de este cálculo se muestran en la Figura 10. En términos específicos (En el sistema internacional kJ.kg^{-1}) la exergía que acarrea una corriente que ingresa o sale de un volumen de control se calcula a partir de la siguiente expresión (Querol et al., 2013):

$$b_i = b_{ch} + (b_{mk} + b_{th})_{ph} + b_{kin} + b_{pot} \quad \text{Ecuación 8}$$

En el presente trabajo se emplea la nomenclatura siguiente: b es la exergía específica, el subíndice i corresponde a una corriente genérica i ; los subíndices mk , ch , th significan los componentes mecánico, químico y térmico. La exergía del componente cinético y potencial se incluyen como factores del cálculo de exergía.

5.4.5.1 Exergía física

El cálculo de la exergía física se realiza empleando la siguiente ecuación, en la que se suman los componentes mecánicos y térmicos de la exergía. Entonces:

$$b_{ph} = b_{mk} + b_{th} = (h - h_0) - T_0(s - s_0) \quad \text{Ecuación 9}$$

En la ecuación 9, la entalpía y la entropía, representadas por h y s respectivamente, son evaluadas en función de dos propiedades extrínsecas e intensivas: La temperatura y presión del sistema. En la ecuación mencionada $h=f(T,P)$, $s=f(T,P)$. La entalpía y la entropía del sistema de referencia se calculan con base en las propiedades del ambiente, es decir que $h_0=f(T_0,P_0)$ y $s_0=f(T_0,P_0)$.

En la literatura existe una gran cantidad de modelos termodinámicos que predicen el valor de las propiedades empleadas en el cálculo de la exergía. Son ejemplos los modelos de gas Ideal, el de Peng Robinson, con las modificaciones de Stryjek y Vera; el de Peng Robinson-Lee Kesler; el de Soave Redlich Kwong, el método UNIFAC y el modelo NRTL, entre otros. La entalpía y entropía también está calculada para una gran variedad de sustancias. A partir de este tipo de información es posible calcular la exergía de una corriente, siempre que se conozca la composición exacta. Este procedimiento se denomina método directo.

En el caso de que se desconozca el valor de la entalpía y la entropía de los componentes de la corriente, el cálculo de la exergía se realiza de manera indirecta midiendo las propiedades termo físicas de la sustancia. A partir de las relaciones fundamentales de Maxwell aplicadas a las diferencias de entalpía (Demostración en el apéndice A) y entropía en el cálculo de la

exergía física se demuestra que, para una sustancia incompresible condensada pura o como una mezcla homogénea:

$$b_{ph} = C_p(T - T_0) - T_0 C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + v(P - P_0) \quad \text{Ecuación 10}$$

En la ecuación 10 la exergía física se calcula en función de la capacidad calorífica específica de la sustancia, la temperatura y presión de la corriente (T y P) y los valores del estado de referencia del punto muerto. El volumen molar de la sustancia es, de igual manera, parámetro para el cálculo de la exergía física de una sustancia incompresible condensada pura o como una mezcla homogénea.

Una sustancia gaseosa con comportamiento de un gas ideal tiene exergía que se puede estimar mediante la siguiente expresión, aplicando las relaciones de Maxwell a las definiciones respectivas.

$$b_{ph} = c_p(T - T_0) - T_0 C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \bar{R}T_0 \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ecuación 11}$$

En la Ecuación 11 se considera que el gas no experimenta ningún cambio de estado a medida que este se acerca a T_0 . En caso de que el gas se condense, al componente físico de la exergía debe sumarse la variación de entalpía de evaporación y la temperatura de condensación ($+\Delta h_{\text{vaporización}}/T_{\text{vaporización}}$).

5.4.5.2 Exergía química

La exergía química se calcula a partir de los elementos que conforman un compuesto de estequiometría definida. La siguiente figura muestra los elementos que confluyen en el cálculo de la exergía química:

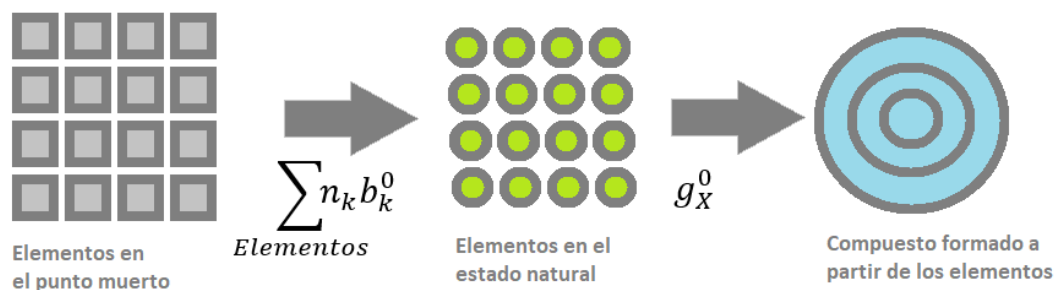


Figura 11. Factores del cálculo de la exergía química

Para determinar el contenido de exergía de un compuesto químico se considera que los elementos que lo conforman están en la naturaleza en un estado muerto (exergía nula). Parte de su exergía está representada en la energía necesaria para llevar estos elementos desde su punto muerto hacia su estado natural, es decir para llevarlo hasta las condiciones ambientales en la que estos elementos reaccionan estequiométricamente y producen el compuesto. La energía estándar libre de Gibbs corresponde a la exergía necesaria para la conformación final del compuesto.

En el cálculo de la exergía estándar de los elementos que conforman el compuesto se realiza basado en el estado de referencia químico de las sustancias presentes en la geosfera. De esta manera se tiene que:

$$\tilde{b}_{ch}(X) = \sum_{Elementos} v_k \tilde{b}_k^0 + \tilde{g}_X^0 \quad \text{Ecuación 12}$$

En la Ecuación 12, la exergía del componente X, por unidad molar, es igual a la sumatoria del producto del cociente estequiométrico (v_k) por la exergía específica molar $\tilde{b}_k^0$ de los elementos que constituyen el compuesto sumada a la energía estándar específica de formación ($\tilde{g}_X^0$).

El siguiente método se aplica a sustancias que no se encuentran en el nivel de referencia y con una relación estequiométrica definida en el compuesto de interés a través de una reacción química:

$$\tilde{b}_{ch,j} = \tilde{g}_j^0 - \frac{1}{v_j} \sum_{i \neq j} v_i (\tilde{b}_{ch,i}^0 - \tilde{g}_i^0) \quad \text{Ecuación 13}$$

El subíndice j en la ecuación 13 hace referencia a la sustancia de interés e i a las otras especies que participan en la reacción de enlace. El coeficiente estequiométrico v es positivo para los productos de la reacción y negativo cuando se consumen como reactivos.

La exergía química de toda una corriente es la suma de la fracción molar de cada componente por la exergía estándar de cada sustancia. La siguiente ecuación lo expresa de forma matemática:

$$\tilde{b}_{ch,j} = \sum_{i=1} y_i \tilde{b}_i^0 \quad \text{Ecuación 14}$$

Diversos autores han calculado la exergía química estándar para sustancias de composición definida. Esta información está tabulada en Szargut, (1989); Szargut et al., (1988) o más recientemente en Rivero & Garfias, (2006).

$$\check{b}_{ch,j} = \sum_{i=1} y_i \tilde{b}_i^0 + RT_0 \sum y_i \ln y_i \quad \text{Ecuación 15}$$

La diferencia entre las ecuaciones es $RT_0 \sum y_i \ln y_i$. Este término en la ecuación contabiliza la exergía destruida debido a la mezcla de diferentes componentes de la corriente. Puesto que $y_i < 1$ el logaritmo es siempre negativo. La aplicación de las Ecuaciones 14 o 15 se diferencia básicamente comparando el término $RT_0 \ln \frac{P}{P_0}$ de la exergía física en la Ecuación 11, que corresponde a su vez de $s-s_0$ que se tiene en cuenta considerando la presión parcial de cada componente en el numerador, que de acuerdo con la ley de Dalton y según el nivel de referencia estándar es $x_i P_0$. La ecuación a usar depende de la presión que se usa en la ecuación 15. Si se usa la presión parcial de cada componente o la entropía usada es la de la corriente, entonces se efecto de mezcla se considera siendo la ecuación apropiada la número 14. De lo contrario se emplea la ecuación 15. (Querol et al., 2013)

5.4.5.3 Exergía química de la biomasa.

Para materiales químicamente complejos como los combustibles o biomasa, diversas relaciones aproximan el valor de la composición química. La siguiente tabla resume algunas correlaciones para calcular la exergía química. La exergía en estos modelos se fundamenta en la medición del poder calorífico, en el caso de los combustibles, o en el análisis elemental del compuesto.

Tabla 9. Correlaciones para el cálculo de la exergía química en diversos tipos de biomasa. Adaptado de Qian et al. (2017)

ECUACIÓN	No.	APLICACIÓN	REFERENCIA
Grupo 1: Basado en el poder calorífico inferior, superior. A nivel de laboratorio se usa una bomba calorimétrica adiabática para la evaluación de las propiedades. Desprecia el efecto de la entropía de formación			
$b_{biom} = LHV$	Ec. 16	Combustibles sólidos	Rant, (1961)
$b_{biom} = 0.975 LHV$	Ec. 17	Combustibles líquidos	
$b_{biom} = 0.95LHV$	Ec. 18	Combustibles gaseosos	
$b_{biom} = 342.5 + 1.047 HHV$	Ec. 19	Madera (7560≤HHV≤23997)	Zhang et al., (2015)
$b_{biom} = 2289.87 + 1.01 LHV$	Ec. 20	Madera (5530≤LHV≤22800)	
$b_{biom} = 1.047LHV$	Ec. 21	Biomasa	Song GH, Shen LH, (2011)
$b_{biom} = 0.978HHV + 2124.118$	Ec. 22	Biomasa de agricultura	Huang, Chen, Li, & Guo, (2016)
Grupo 2: Basado en la composición de biomasa y de su fracción inorgánica (Cenizas). Relaciones lineales entre la exergía de la biomasa y la composición.			
$b_{biom} = 1812.5 + 295.606C + 587.354H + 17.506O + 17.735N + 95.615S - 31.8A$	Ec. 23	Biomasa seca	Song GH, Shen LH, (2011)
$b_{biom} = 363.349C + 1075.633H - 86.308O + 4.147N + 190.798 S - 21.1A$	Ec. 24	Combustibles sólidos secos y combustibles líquidos	Song, Xiao, Zhao, & Shen, (2012)
Grupo 3: Basado en la composición de la biomasa. Relaciones no lineales entre la composición y la exergía. Tiene en cuenta el efecto de la entropía empleando las cenizas como una aproximación a su valor.			
$b_{biom} = 8177.79C + 5.25N + 27892.63H + 4364.33S - 3173.66O + 5763.41F + 2810.57Cl + 1204.30Br + 692.50I - 298.15S_{Cnz}A + 0.15O(7837.667C + 33888.889H - 4236.1O + 3828.75S + 4447.37F + 1790.9Cl + 681.97Br + 334.86I)$	Ec. 25	Carbón mineral, biomasa, combustible líquido, residuos	Shieh & Fan, (1982)
$b_{biom} = 32904.076C + 2040.24N + 117714.337H + 16341.556S - 13405.192O + 8278.838F + 348.382Cl + 416.593Br + 128.567I - 298.15S_{Cnz}A + 0.15O[32833C + 141865.08(H - 125O) + 19500S + 9789.47F + 705.06Cl + 1226.29Br + 685.47I]$	Ec. 26	Combustibles sólidos secos y combustibles líquidos	Stepanov, (1995)

ECUACIÓN	No.	APLICACIÓN	REFERENCIA
Grupo 4: Basado en la exergía química y el contenido de elementos con los valores de calor específico y el contenido de cenizas. Se basa en correlaciones estadísticas.			
$b_{biom} = \beta [LHV + Wh_w + 9683S + b_{Cnz}A + b_wW]$ $\beta = \left(1.0412 + 0.2160 \frac{H}{C} - 0.2499 \frac{O}{C} \left(1 + 0.7884 \frac{H}{C}\right) + 0.0450 \frac{N}{C}\right) / \left(1 - 0.3035 \frac{O}{C}\right)$ $\beta = 1.0437 + 0.0140 \frac{H}{C} - 0.0968 \frac{O}{C} + 0.0467 \frac{N}{C}$ $\beta = \left(1.044 + 0.0160 \frac{H}{C} - 0.3493 \frac{O}{C} \left(1 + 0.0531 \frac{H}{C}\right) + 0.0493 \frac{N}{C}\right)$	Ec. 27 Ec. 28 Ec. 29 Ec. 30	Biomasa de los siguientes tipos: Madera y residuos de madera Biomasa diferente a madera si $O/C \leq 0.5$ Biomasa diferente a madera si $O/C \leq 2$	Szargut & Styrykska, (1964)
$b_{biom} = \beta LHV$	Ec. 31	Combustibles orgánicos $O/C \leq 1$	
$\beta = 1.047 + 0.0154 \frac{H}{C} + 0.0562 \frac{O}{C} + 0.5904 \frac{N}{C} \left(1 - 0.175 \frac{H}{C}\right)$	Ec. 32		
$b_{biom} = \beta [LHV + Wh_w] + e_wW + 9683S + 1685.63A$	Ec. 33	0.09%≤A≤29.73%	
$b_{biom} = \beta [LHV + Wh_w] + e_wW + 9683S + 10.25A + 10.29$	Ec. 34	A>29.73%	
NOMENCLATURA:			
LHV: Poder calorífico inferior (<i>Lower heating value</i> , por sus siglas en inglés)		b _w : Entropía del agua	
HHV: Poder calorífico superior (<i>Higher heating value</i>)		b _{cnz} : Entropía de la ceniza	
S _{Cnz} : Entropía de la ceniza, 0.718 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹		h _w : Entalpía de evaporación de la humedad	
Contenido porcentual de los siguientes elementos:			
C: Carbono		F: Flúor	
H: Hidrógeno		Cl: Cloro	
O: Oxígeno		Br: Bromo	
N: Nitrógeno		I: Iodo	
S: Azufre		W: Humedad porcentual	
A: Cenizas (<i>Ash</i>)			

5.4.5.4 Exergía asociada a transferencia de calor y trabajo de frontera

El balance de exergía sobre un volumen de control incluye las interacciones no asociadas a los flujos físicos de materia, como aquellas suscitadas por transferencia de calor o trabajo (potencia). En términos de la potencia y energía, la exergía y las interacciones de trabajo realizado por y sobre el sistema son equivalentes. Por lo tanto:

$$\dot{B}_W = \dot{W}_k \quad \text{Ecuación 35}$$

En la 5 la exergía y el trabajo están en unidades de potencia (Por ejemplo, en kW o BTU.min⁻¹).

La exergía asociada a la transferencia de calor y su cálculo están relacionadas con la eficiencia de Carnot (Ecuación 4). En unidades de potencia:

$$\dot{B}_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}_k \quad \text{Ecuación 36}$$

Siendo T la temperatura absoluta de la fuente de calor. Mientras más alejada sea T de T₀ mayor exergía transferida por transferencia de calor. En el caso especial de que T < T₀, el flujo de exergía sale del volumen de control (Energía térmica liberada).

En el caso particular de la transferencia de calor por radiación solar, la eficiencia es menor. Para estimar la exergía asociada a la radiación solar se emplea la siguiente ecuación:

$$\dot{B}_S = \left(1 - \frac{4T_0}{3T} + \frac{1}{3} \left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right) A \dot{Q}_R \quad \text{Ecuación 37}$$

En la $\dot{Q}_R$ es el flúx de radiación solar, A es el área de transferencia, T es la temperatura de la fuente de calor (Para efectos prácticos se supone que T es igual a 6000K)

5.4.6 Balance de exergía en un volumen de control

Al igual que la materia y la energía, la exergía es susceptible de ser cuantificada y por lo tanto es posible realizar un balance sobre la misma. En un volumen de control, con entradas y salidas de exergía y en estado transitorio se tiene que: (Costa, 2016)

$$\left[\frac{dB}{dt}\right]_{vc} = \sum_{\text{Entrada}} \dot{m}_i b_i - \sum_{\text{Salida}} \dot{m}_j b_j + \sum \dot{B}_W + \sum \dot{B}_Q - \dot{B}_{\text{Destruída}} \quad \text{Ecuación 38}$$

En este balance, la acumulación de exergía al interior de un volumen de control es función de las entradas y salidas de exergía con las corrientes y la exergía que ingresa como trabajo y con las interacciones de calor. La exergía destruida es un término siempre positivo que da cuenta de la disminución de energía útil en cualquier proceso natural. En la mayor parte de los procesos, la exergía asociada a la energía cinética y potencial es muy pequeña. En este sentido en la mayor parte de los análisis ulteriores estos términos son depreciables.

En un volumen de control, la exergía destruida, que es una medida directa del uso de la energía en el proceso, se calcula como la diferencia de toda la exergía que ingresa y de la exergía que sale. A manera de ilustración, el siguiente balance es en estado estable y se hace énfasis en los tipos físico y químico de las corrientes que hacen parte del proceso.

$$\dot{B}_D = \left(\sum_{\text{Ingresa}} (\dot{B}_{ph} + \dot{B}_{ch}) \right) - \left(\sum_{\text{Salida}} (\dot{B}_{ph} + \dot{B}_{ch}) \right) + \sum \dot{W}_B + \sum \dot{Q}_B \quad \text{Ecuación 39}$$

La Ecuación

40, que está en unidades de potencia, es una versión simplificada del balance de exergía en el que se desprecia el cambio en energía cinética y potencial. En dicha ecuación la exergía se calcula por sus componentes físico, químico y la exergía debida a interacciones de trabajo y de transferencia de calor.

5.5 EXERGÍA Y SOSTENIBILIDAD

Como se mencionó en apartados anteriores, la exergía es básicamente la combinación de la primera y la segunda ley de la termodinámica en la que se distinguen las fuentes energéticas y la calidad de las mismas. Si bien el concepto de exergía se basa en el de energía, existen diferencias útiles en los análisis orientados en los términos de la economía y la ecología.

Mientras el término energía contabiliza los flujos de energía, la exergía considera adicionalmente la calidad de la misma. La exergía no se preserva como la energía, cambiando

con cada transferencia en un proceso. Estas variaciones causan siempre la destrucción de exergía. Dicha destrucción es una medida de la eficiencia. Debido a la variedad de formas energéticas valoradas por la termodinámica, la exergía igualitariamente contabiliza la materia, movimientos, corrientes y el calor y la transformación entre ellos, especialmente la inclusión de las sustancias químicas es de interés (Maes & Van Passel, 2014).

La exergía es una medida que permite cuantificar el costo físico asociado a un proceso productivo. Dicha cuantificación no sólo está restringida a una valoración numérica sino que además proporciona información útil y significativa para evaluar la sostenibilidad de un proceso. Para lograr este propósito, al igual que otros sistemas de evaluación como el análisis de ciclo de vida o el análisis de flujo de materiales; el análisis de exergía expande los límites del sistema, determinando el consumo de materias primas, uso de la energía y emisión de contaminantes. (Hau & Bakshi, 2004; Whiting, Carmona, & Sousa, 2017)

El concepto de sostenibilidad se consolidó con la comisión Brundtland: *“La humanidad tiene la habilidad para alcanzar el desarrollo sostenible solventando las necesidades del presente sin comprometer la habilidad de las futuras generaciones para resolver las propias”*. En dicho informe también se señala que *“el concepto del desarrollo sostenible está limitado por el estado actual de la tecnología y la organización social sobre los recursos ambientales y la habilidad de la biósfera para absorber el efecto de las actividades humanas.”* (World Commission on Environment and Development & Brundtland, 1987). Siendo la tecnología un aspecto relevante para alcanzar el estándar de sostenibilidad; optimizar y diseñar procesos ecoeficientes en cuanto al uso de recursos y de energía se convierte en un aspecto para tener en cuenta en la ingeniería de procesos. Valorar cuantitativamente la sostenibilidad ambiental se convierte en un aspecto importante y estratégico en el entorno de la ecología industrial (Stokes, 2010).

En la actualidad, el consumo de recursos no renovables y de energía en los procesos industriales convencionales afecta de manera negativa a los ecosistemas. La búsqueda de alternativas de producción eficientes en el uso de estos elementos es importante porque conlleva a la disminución de los impactos ambientales.

Las leyes de la termodinámica suministran un soporte central para la valoración del uso de la energía y de los recursos materiales como también la disipación de energía. Dichas leyes pueden ser usadas a nivel sistemático o en pequeña escala. La importancia de dichas cuestiones se resalta en el siguiente párrafo, que hace parte del manifiesto exergético (Valero-Capilla & Valero-Capilla, 2014):

“Las leyes de la termodinámica suministran un marco central para evaluar el uso de la energía y de los recursos materiales al igual que la disipación de energía del planeta. Estas leyes pueden ser usadas en un sistema, al igual que a pequeña escala. En la búsqueda para una mejor preservación de la dotación de los recursos de la Tierra, nosotros científicos, familiarizados con el poder y las posibilidades de estas leyes, apelamos a las organizaciones de la comunidad internacional para actuar de forma global e insta a las Naciones Unidas y a la Unión Europea para asegurar la atención apropiada al análisis y la evaluación de los sistemas que usan recursos no renovables y minerales...”

En el análisis ingenieril de sistemas industriales, los métodos basados en termodinámica son típicamente usados junto a criterios de costos. Aunque la decisión final tiene criterios económicos, los métodos de la termodinámica son cruciales para restringir la búsqueda espacial y para orientar las decisiones en marco de la sostenibilidad del proceso. Un análisis convencional de exergía identifica la magnitud y localiza la destrucción de exergía dentro de un proceso y revela su verdadera eficiencia termodinámica (Hau & Bakshi, 2004)

En los métodos de análisis basados en la contabilidad de la exergía, el sistema se considera más allá del simple proceso al expandir las fronteras del mismo para analizar no sólo los flujos materiales y energéticos sino además la procedencia de los mismos y el destino final de los productos. Son ejemplos de esta metodologías el análisis de ciclo de vida, el análisis acumulativo de exergía, la evaluación del ciclo de vida exergética y el análisis de flujo de materiales. El costos cumulativo de exergía y su cálculo es relevante en un entorno altamente integrado de procesos químicos que producen diferentes productos a través de varias operaciones unitarias y proceso. Puede ser empleado para evaluar holísticamente nuevas configuraciones de procesos, servicios y sectores económicos entendiendo la complejidad

dinámica de los sistemas estudiados. Los indicadores termoeconómicos y de desempeño ambiental, el consumo de exergía acumulada, la definición de ambiente de referencia y exergía química pueden servir a diferentes propósitos cuando se evalúan sistemas termodinámicos. El uso de la exergía en economía (exergoeconomía) puede ser considerada como un modo racional de organizar la arbitrariedad de la asignación de los costos en procesos que generan múltiples productos. El análisis de exergía puede servir como una metodología práctica para el análisis y optimización de sistemas de conversión de energía respecto a aspectos como la sostenibilidad y la renovabilidad diagnosticando la locación, el tipo y la cantidad de las irreversibilidades termodinámicas (Dadak, Aghbashlo, Tabatabaei, Younesi, & Najafpour, 2016)

En el análisis de exergía de los procesos de mitigación ambiental, se evalúa la sostenibilidad de opciones tecnológicas diferentes para minimizar el impacto ambiental concomitante a las actividades humanas. El objetivo principal de estas metodologías es establecer un criterio para comparar las diferentes tecnologías, considerando la multidisciplinariedad inevitable de los aspectos ambientales, que incluye los aspectos físicos, químicos, biológicos, ecológicos toxicológicos, entre otros.

De forma más reciente, la aplicación del enfoque de la exergía a sistemas biológicos es un campo interesante que va más allá de conocer las pérdidas de exergía en los organismos vivos. Las pérdidas de exergía en plantas son grandes, al igual que en el cuerpo humano. En un organismo maduro, la exergía total de los alimentos es transformada en materiales de desecho con una exergía considerablemente mucho más baja o calor liberado al ambiente. La reducción de estas pérdidas puede ser interesante desde el punto de vista del consumo de alimentos y la salud humana. (Daniel Flórez-Orrego et al., 2018)

El uso racional de la energía y la eficiencia son tópicos importantes para el diseño y la operación de los sistemas térmicos y de los procesos químicos intensivos en el uso de la energía. En los procesos de este tipo, con grandes consumos de energía es útil medir la ineficiencia de los procesos en orden para alcanzar operaciones costo optimas en un

ambiente competitivo y alcanzar las regulaciones mundiales cada vez más estrictas (Penkuhn & Tsatsaronis, 2017).

5.6 ÍNDICES DE RENDIMIENTO EXERGÉTICO

La eficiencia exergética de los procesos considera la exergía del materia que ingresa y sale de los volúmenes de control, la suma de las interacciones exergéticas de calor y de trabajo involucradas en el proceso al igual que las irreversibilidades del sistema (La exergía destruida). Modarresi et al.,(2010), citando a Cornelissen, (1997) definió cuatro formas para evaluar eficiencia basada en exergía. La primera relación para comparar la exergía de un proceso está relacionada con la exergía que ingresa y la que sale. En la segunda forma se tiene en cuenta la destrucción de exergía y la entrada de exergía. La tercera forma tiene que ver específicamente con el contenido de exergía del producto y, nuevamente, el contenido exergético que ingresa. Finalmente, la cuarta forma de exergía en el sistema calcula específicamente la exergía química que ingresa y que sale con el producto.

Tabla 10. Índices de rendimiento exergético. Basado en Modarresi et al., (2010)

Relación	Número
$\eta_I = \frac{B_o}{B_i}$	Ecuación 40
$\eta_{II} = \frac{B_D}{B_i}$	Ecuación 41
$\eta_{III} = \frac{B_{Producto}}{B_i}$	Ecuación 42
$\eta_{VI} = \frac{B_{Chem,Producto}}{B_{Chem,inlet}}$	Ecuación 43

Los índices de rendimiento planteados se relacionan directamente con el consumo de los recursos en un proceso determinado, lo que resulta en una relación con la valoración del consumo de recursos y la sostenibilidad

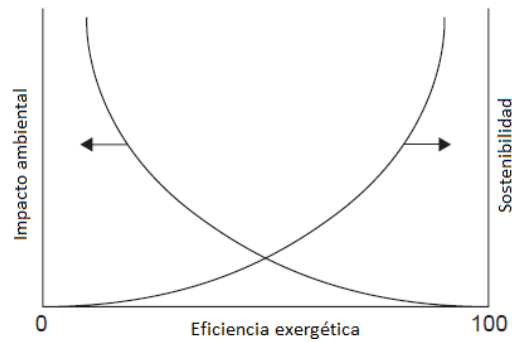


Figura 12. Relación esquemática entre la eficiencia exergética, el impacto ambiental y la sostenibilidad de un proceso.(Dincer & Rosen, 2007)

En la Figura 12, el incremento en la eficiencia exergética, que es función del consumo de recursos, es un indicativo de la disminución del impacto ambiental y el acrecentamiento de la sostenibilidad relativa del proceso. Ahora bien, el análisis de eficiencia exergética es útil para alcanzar los estándares de sostenibilidad ambiental.

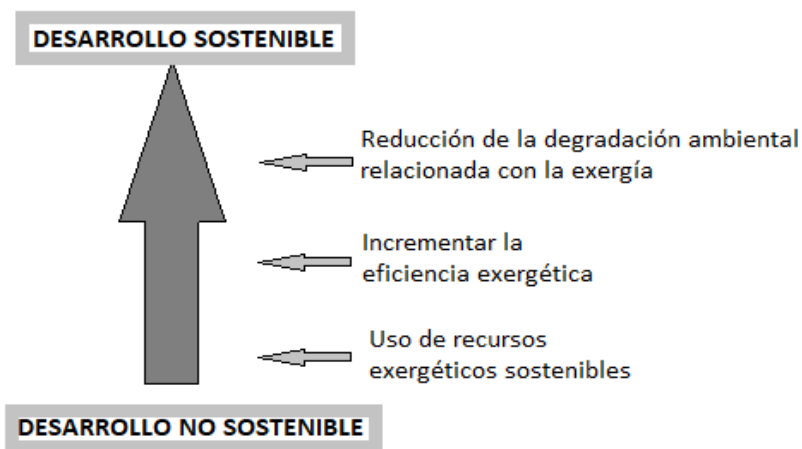


Figura 13. Elementos clave para mejorar la sostenibilidad de los procesos en función de parámetros exergéticos (Dincer & Rosen, 2007)

La Figura 13 muestra 3 estrategias generales para desarrollar sistemas con un menor impacto ambiental y que permitan el desarrollo sostenible. La eficiencia exergética es solo un elemento al que se le suma la distinción de “recurso exergético sostenible” que hace alusión

al flujo de exergía de los recursos renovables, en contraposición con los recursos no renovables. Bilgen & Sarikaya, (2015) plantean una relación simple para medir la sostenibilidad de procesos en función de la exergía y muestra ejemplos de los mismos (Tabla 11):

Tabla 11. Comparación del costo termoecológico y el índice de sostenibilidad de diversos procesos (Bilgen & Sarikaya, 2015)

Material o energía	Costo termo ecológico	Índice de sostenibilidad
Carbón para plantas de potencia	22.6 MJ.kg ⁻¹	1.037
Carbón para producción de coque	31.1 MJ.kg ⁻¹	1.028
Gas natural (doméstico)	815 MJ.kmol ⁻¹	1.016
Gas natural (importado)	683 MJ.kmol ⁻¹	0.85
Petróleo crudo (importado)	48.8 MJ.kg ⁻¹	1.07
Electricidad	3.13 MJ.MJ ⁻¹	3.13
Coque	49.6 MJ.kg ⁻¹	1.554
Arrabio	32.2 MJ.kg ⁻¹	3.68
Maiz	4.2 MJ.kg ⁻¹	0.35
Flúor	22 MJ.kg ⁻¹	1.75
Carne	26 MJ.kg ⁻¹	2.50

El índice de sostenibilidad se define de la siguiente manera

$$I_B = \frac{b_i}{b_{n,i}} \quad \text{Ecuación 44}$$

En la ecuación 46, el índice de sostenibilidad es el cociente entre el costo termo ecológico (la exergía destruida) y la fracción de la exergía asociada a los recursos no renovables en el proceso de fabricación de determinado producto. Valores inferiores a 1 indican que son fabricados con una gran participación de exergía renovable. Entonces estos valores son deseables como una condición de desarrollo sostenible (Bilgen & Sarikaya, 2015).

6 METODOLOGIA

6.1 BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA DE LA SÍNTESIS QUÍMICA DE AMONIACO

6.1.1 Descripción del proceso de síntesis química de amoniaco

Se simuló un proceso convencional de síntesis química de amoniaco. En dicho proceso el gas de síntesis que ingresa contiene nitrógeno e hidrógeno y trazas de elementos que actúan como inertes en el proceso.

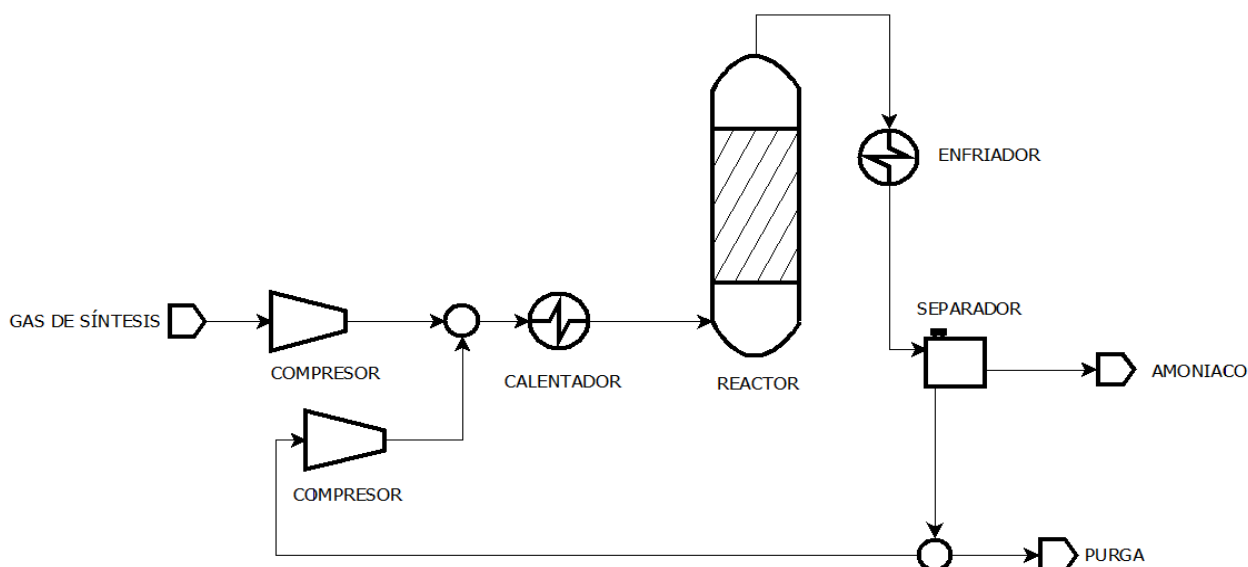


Figura 14. Diagrama de flujo del proceso de síntesis química convencional de amoniaco.

De forma generalizada el PHB convencional consiste en la compresión inicial de los gases de síntesis para alcanzar las presiones de reacción. Antes de ingresar al reactor la corriente de alimento fresca se mezcla con gases recirculados que no reaccionaron a su paso con el reactor y que deben ser de igual manera comprimidos. La mezcla de estas corrientes es luego calentada para alcanzar las condiciones de temperatura de la reacción. En el reactor sucede la reacción de síntesis entre nitrógeno y el hidrógeno con un grado de avance bajo. El gas que resulta contiene amoníaco, parte de gases que no reaccionaron y algunos elementos traza que si bien no participan en la reacción, contaminan el catalizador y disminuyen la

eficiencia. Luego de su salida del reactor, el gas pasa por un enfriador en el que se disminuye la temperatura para que el amoniaco se precipite en forma líquida y se separe de la mezcla de gases siendo almacenado como producto final. Los gases que no han reaccionado se retornan al proceso y una pequeña fracción de esta corriente es purgada.

6.1.2 Simulación del proceso HB

Cuando se dispone de datos, la exergía puede ser calculada a partir de la entalpía y la entropía de las mezclas de gases que conforman las corrientes. Es posible obtener estos datos a partir de la simulación del proceso en software especializado. El siguiente diagrama resume los pasos que conducen a la simulación de un proceso:

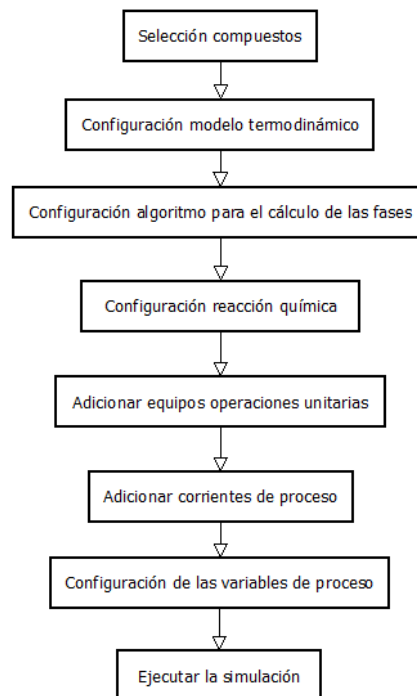


Figura 15. Pasos generalizados para la simulación de un proceso industrial

6.1.3 Software simulación de proceso

Existe una gran cantidad de software para la simulación de procesos industriales, entre los programas para se destacan HYSIS y ASPEN PLUS, que son software licenciado de pago. Existen también alternativas de software de licencia libre de alta funcionalidad, entre las que se encuentran DWSIM y COCO. En el presente trabajo se emplea el software DWSIM Versión

5.2 Actualización 10. DWSIM es un software multiplataforma, compatible con la tecnología de CAPE OPEN. Funciona bajo la modalidad GUI (*Grafical user interface*).

Tabla 12. Características DWSim V 5.2 Actualización 10.

CARACTERÍSTICA	DESCRIPCIÓN
Módulos CAPE OPEN	Thermo 1.0/1.1 Y Thermo 1.1 Servidor de paquetes de propiedades, Módulo de operaciones unitarias y soporte para el monitoreo de diagramas de flujo. El software muestra los script en Phyton.
Modelos termodinámicos	CoolProp, Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Lee-Kesler, Lee-Kesler-Plöcker, UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund), UNIQUAC, NRTL, Extended UNIQUAC, Chao-Seader, Grayson-Streed, Raoult's Law, IAPWS-IF97 Steam Tables, IAPWS-08 Seawater, Black-Oil y Sour Water
Operaciones Unitarias disponibles	Mezcladores, divisores, separadores, bombas, compresores, difusores, calentadores y enfriadores, válvulas, segmentos de tuberías, columnas, intercambiadores de calor, reactores, separadores de componentes, columnas de destilación y absorción, separador de sólidos, filtro de torta. Complemento de operaciones unitarias con scripts de Excel y Phyton.
Utilidades	Calculo de fases, de hidratos, propiedades de componentes puros, puntos críticos. Dimensionamiento de tanques basado en la presión. Hojas de cálculo y propiedades del petróleo de flujo frío.
Herramientas	Regresión de datos binaria, creador de compuestos, curvas de destilación, administrador de reacciones y caracterización de petróleo.
Análisis de procesos	Optimización con restricciones multivariadas y análisis de sensibilidad
Extras	Interfaz para scripts de Phyton

La tabla 12 resume las características del software usado. La selección de dicho software se hizo en función de que su licencia es libre y la robustez de los cálculos hechos con el mismo.

6.1.4 Configuraciones de simulación

Se configuró de manera previa el modelo de Peng-Robinson para evaluar las propiedades termodinámicas y se empleó el algoritmo de bucles alojados para el cálculo del equilibrio de fases vapor líquido (*Nested loops VLE*). De igual manera se configuró la reacción de equilibrio $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ con el amoníaco como compuesto base con una conversión del 25% por paso en reactor (Daniel Flórez-Orrego & de Oliveira Junior, 2017; Kirova-Yordanova, 2004, 2017; Lenzion-Bieluñ et al., 2009). El sistema internacional se empleó para expresar las unidades de las magnitudes en los cálculos del simulador.

Los compuestos que participan en la simulación del PHB (Hidrógeno, amoníaco, monóxido de carbono, argón, metano y nitrógeno) son parte de la base de datos *Chemsep*, incluida en el software de simulación mencionado.

Los diferentes equipos que constituyen el PHB convencional fueron configurados de la siguiente manera:

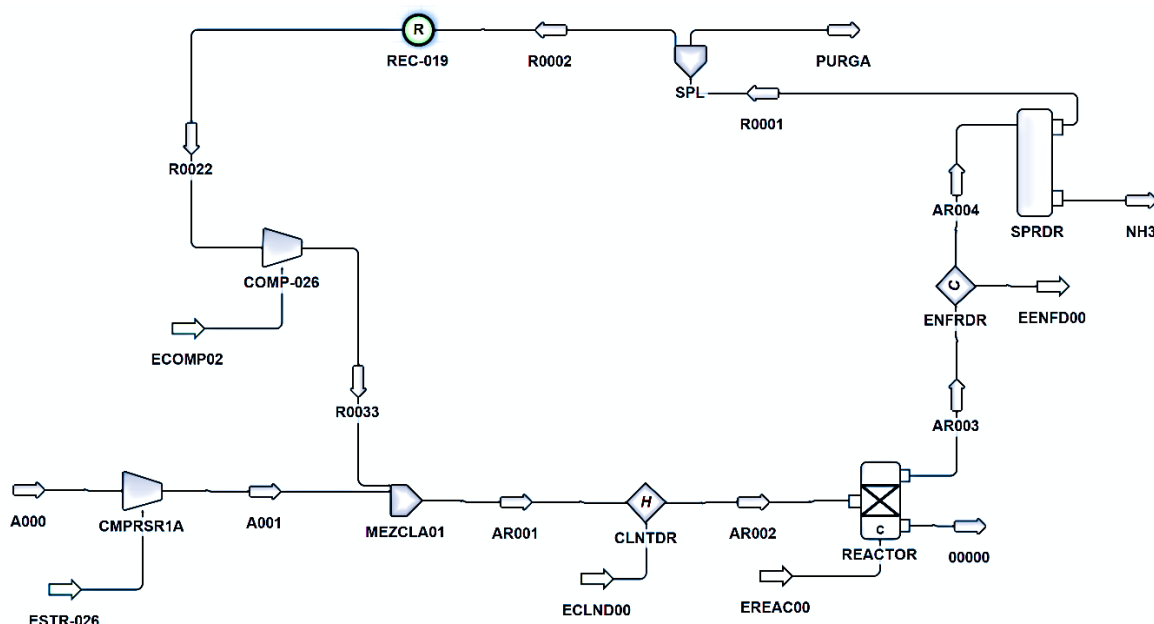


Figura 16. Configuración simulación proceso convencional de síntesis de amoníaco

En la figura 16, diagrama de flujo en cuestión, el proceso es alimentado en la corriente A000, que está formada por la mezcla previa de aire y gas de síntesis. A través de un compresor se eleva la presión de esta corriente que luego pasa a un proceso de mezcla con la corriente recirculada R0033 y que contiene aún gases sin reaccionar, conformando la corriente AR001. Esta corriente a alta presión es luego calentada para alcanzar la temperatura de reacción. Es entonces cuando ingresa al reactor (Corriente AR002) del que salen gases aún sin reaccionar y el amoníaco producido. La corriente AR003 es enfriada en un intercambiador de calor para que el amoníaco alcance el punto de condensación, saliendo del proceso como un producto del separador. Los gases que no reaccionan son retornados al proceso en la corriente de reciclo R0001 que se divide en una corriente de purga y otra de proceso R002 que retorna al proceso no sin que antes se incremente la presión de esta a través de un compresor consolidando la corriente R0033 ya mencionada.

En la siguiente tabla se resumen los principales parámetros de operación de los equipos que conforman el PHB simulado:

Tabla 13. Parámetros de simulación en los equipos PHB convencional. Adaptado de Appl, (1999); Kirova-Yordanova, (2004) y Lenzion-Bieluñ et al., (2009)

BLOQUE DE SIMULACIÓN	ETIQUETA	PARÁMETROS DE SIMULACIÓN
Compresor adiabático	CMPRSR1A	Incremento de presión 18 MPa Eficiencia 75%
Compresor adiabático	COMP026	Incremento de presión 10 MPa Eficiencia 75%
Intercambiador de calor/Calentador	CLNTDR	Temperatura de salida 760 K Eficiencia 100%
Intercambiador de calor/Enfriador	ENFRDR	Caída de presión 10 MPa Temperatura de salida 283.15K Eficiencia 100%
Reactor	REACTOR	Tipo Isotérmico Caída de presión 0 MPa Eficiencia por paso (Definido en la reacción) 25%
Separador	SPDR	Cálculo de presión Mínima
Mezclador	MEZCLA01	Cálculo de la presión Promedio
Divisor/ <i>Splitter</i>	SPL	Relación de la división 95:5

En lo que respecta a la corriente de alimentación al PHB, la temperatura de ingreso es 300 K y la presión es de 2 MPa. El flujo, en diferentes unidades y la composición molar y másica son (Tabla 14):

Tabla 14. Flujo y composición de alimentación. Simulación PHB (Kirova-Yordanova, 2004; Vojvodic, Medford, et al., 2014)

Parámetro	Valor	Unidades
Flujo másico	1.00	kg.s ⁻¹
Flujo molar	0.11	kmol.s ⁻¹
Composición N ₂	79.15	% molar
Composición H ₂	16.97	% molar
Composición NH ₃	0	% molar
Composición CO	0.77	% molar
Composición CH ₄	1.88	% molar
Composición Ar	1.23	% molar

En la alimentación al proceso se incluyen gases inertes como el argón y el metano, que si bien no participan en la reacción de producción de amoníaco, son residuales del proceso previo de reformado de gas natural con vapor. En lo que concierne a los gases de nitrógeno e hidrógeno, se incluye una relación molar de 3:1, conforme los coeficientes estequiométricos de la reacción que constituye el núcleo del PHB.

La ejecución de la simulación así configurada resulta en una hoja de cálculo con los balances de materia (flujos volumétricos, másicos y composición de las corrientes) al igual que las variables del proceso (presión y temperatura), los flujos de energía (potencia y calor) y los valores de entalpía y entropía de las diferentes corrientes.

6.1.5 Cálculo entalpía y entropía de las corrientes en el estado de referencia

El cálculo de exergía de las corrientes tiene como factor la entalpía y la entropía en el estado de referencia, es decir calculadas a 1 atmósfera estándar de presión y 25 °C (298.15 K). Para calcular estas variables se emplea nuevamente el simulador. En esta simulación, según sugiere Querol et al., (2013) se emplean bloques de intercambio de calor en los que no existe alteración de la composición química. Al intercambiador ingresan corrientes con igual composición que las suministradas en el balance de materia. Esta corriente reduce (o incrementa) su temperatura hasta alcanzar 25°C, manteniendo la presión constante e igual a 1 atmósfera estándar (101325 Pa).

6.2 BALANCES DE EXERGÍA PROCESO DE SÍNTESIS DE AMONIACO

Los datos que suministra la simulación se emplean para realizar el balance de exergía sobre cada componente del proceso. Teniendo en cuenta que el modelo termodinámico predice las propiedades termodinámicas necesarias para el cálculo directo de la exergía, la valoración de la exergía en cada corriente del PHB simulado se efectúa de forma directa. La exergía física entonces se calcula, en base molar con la siguiente ecuación 40:

$$\tilde{b}_{ph,j} = (\tilde{h} - \tilde{h}_0) - T_0(\tilde{s} - \tilde{s}_0) \quad \text{Ecuación 45}$$

Para efecto de organización, la información se tabula en una hoja de cálculo. De igual manera, para cada una de las corrientes, se calcula la exergía química en base molar con la siguiente ecuación:

$$\tilde{b}_{ch,j} = \sum_{i=1} y_i \tilde{b}_i^0 \quad \text{Ecuación 46}$$

En este caso la información se tabula en conjunto con la composición molar de cada corriente.

Tabla 15. Exergía química específica y molar de las sustancias que participan en el PHB simulado (Szargut, 2011)

SUSTANCIA	Peso molecular	ESTADO	Exergía química [kJ.kg ⁻¹]	Exergía química [kJ.kmol ⁻¹]
H ₂	2.01594	Gas	119953.0	241818
NH ₃	17.0305	Gas	19840.9	337900
CO	28.0105	Gas	9807.4	274710
Ar	39.948	Gas	291.4	11640
CH ₄	16.04303	Gas	51810.7	831200
N ₂	28.0134	Gas	25.7	720
N ₂	28.1541	Gas atmósfera	24.5	690
CO ₂	44.0095	Gas	442.6	19480
O ₂	31.9988	Gas	124.1	3970

La exergía de cada corriente corresponde a la suma de la exergía física; calculada con la ecuación 40 y la exergía química, ecuación 41.

6.3 DESCRIPCIÓN DE LOS INÓCULOS FIJADORES DE NITRÓGENO

6.3.1 Obtención del inóculo

La muestra de biomasa inoculada en el reactor analizado se obtuvo de un reactor anaerobio que trata el agua residual en una industria productora de levaduras de la región. Para efectos del enriquecimiento la muestra fue transportada sin refrigeración en recipientes estériles de 500 mL. Estas muestras se transportaron al laboratorio de Microbiología y Biotecnología Ambiental de la Universidad del Valle, en donde se llevaron a cabo caracterizaciones microbiológicas y de análisis de cultivabilidad. En dicha muestra se encontraron géneros característicos de fijación de nitrógeno como *Rhizobium* spp. De igual manera se efectuó una caracterización fisicoquímica.

Tabla 16. Caracterización fisicoquímica muestra reactor anaerobio

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES
pH	6.4	
Temperatura	27.1	°C
Sólidos volátiles	3.8	%
Nitrógeno NTK	32.6	mg.L ⁻¹
Amoniaco	198	198 mg.L ⁻¹

En la fase de enriquecimiento, el inóculo es macerado y tamizado. Se mezclaron 250 g en un volumen de 1 litro de una solución de NaCl (8.5g.L⁻¹). Durante 12 horas se mezclan a 200 RPM. La muestra se sedimenta en un cono Imhoff durante 40 minutos. El sedimento constituye el inóculo base para enriquecimiento. Los diferentes elementos que conforman la solución de enriquecimiento se resumen a continuación:

Tabla 17. Formulación solución de medio de enriquecimiento

TIPO DE SOLUCIÓN	COMPUESTO	CANTIDAD	UNIDADES
SOLUCIÓN A (Micronutrientes)	KH ₂ PO ₄	0.1	g
	K ₂ HPO ₄	0.9	g
	NaCl	0.1	g
	CaCl ₂ •2H ₂ O	0.1	g
	MgSO ₄ •7H ₂ O	0.1	g
	Na ₂ MoO ₄ •2H ₂ O	0.005	g
	MnSO ₄ H ₂ O	0.005	g
	FeSO ₄ •7H ₂ O	0.010	g
	Extracto de levadura	0.050	g
	Agua destilada	950	ml
SOLUCIÓN B (Fuente de carbono)	Sucrosa	20	g
	Na-Piruvato	1	g
	D-Manitol	2	g
	D-Glucosa	2	g
	Agua destilada	50	ml

El procedimiento de enriquecimiento; se describe en la Tabla 18.

Tabla 18. Condiciones de enriquecimiento inóculos fijadores de nitrógeno

Ciclo	Acción	Condiciones
Ciclo I	Retirar 250 ml de medio /Adición de 250 ml de medio	Volumen 750 mL TRH 48 h Aireación 1 LPM

Ciclo II	Retirar 250 ml de medio /Adición de 250 ml de medio	Volumen 750 mL TRH 48 h Aireación 1.8 LPM
Ciclo III	Sedimentación 1 hora. Retirar 500 ml de sobrenadante/Adición de 500 ml de medio	Volumen 750 ML TRH 72 h Aireación 1.8 LPM

6.3.2 Operación del bioreactor



Figura 17. Grupo de biorreactores SBR

Los biorreactores usados son del tipo SBR (Sigla del inglés *Sequenced Batch Reactor*). Los reactores de mezcla completa fueron operados a 30°C y una presión ambiental de 101.9 kPa, manteniendo una agitación magnética de 300 RPM y una aireación de 2 vvm.

Los parámetros sobre los que se les hizo seguimiento fueron: Carbono orgánico total (COT), amonio, fósforo y peso seco de los inóculos. La Figura 17 muestra el bioreactor que contiene el inóculo estudiado. También se muestra la disposición de la aireación, la plancha de mezclado y la cámara interna de incubación. El volumen útil es de 750 mL.

6.3.3 Balance de exergía en la producción de inóculos fijadores de nitrógeno

El balance de la exergía destruida en la obtención de fijadores de nitrógeno se efectuó con base en la biomasa obtenida y en el consumo de sustrato. En el cálculo de exergía se desprecia la transferencia de calor asociada con la cámara de incubación y la potencia de mezclado de la plancha. De la totalidad de esta transferencia de energía, se supone que una pequeña fracción (despreciable) es efectivamente transferida al cultivo en cuestión. De igual manera a pesar de que el sistema no es estrictamente cerrado, puesto que existe aireación, se supone que la cantidad o el volumen de nitrógeno asimilado en la biomasa es pequeño comparado con la exergía química de la biomasa. De esta manera la exergía transportada que ingresa y egresa del bioreactor es, en la práctica igual.

En el modelo también se desprecia la exergía física, que en esta sustancia se calcula con la siguiente ecuación:

$$b_{ph} = c_p(T - T_0) - T_0 C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \bar{R} T_0 \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ecuación 11}$$

Considerando que; en la ecuación 11 los valores de las temperaturas T y T_0 (303.15 y 298.15) al igual que los valores de las presiones P y P_0 (101.9 kPa y 101.325 kPa) tienen valores similares, los términos que contienen el logaritmo natural tienden a 0. De aquí que la contribución de la exergía física es despreciable en los inóculos si se compara con el valor de la exergía química.

Considerando las características de la biomasa del inóculo la correlación seleccionada para evaluar la exergía de los inóculos fijadores de nitrógeno corresponde a la ecuación 25, Tabla 9:

$$b_{biom} = 1812.5 + 295.606C + 587.354H + 17.506O + 17.735N + 95.615S - 31.8A$$

Ecuación 25

Song, Shen, & Xiao, (2011) basan esta correlación en el análisis elemental de biomasa seca. Correlaciones similares son usadas por Eboh, Ahlström, & Richards, (2016). Para esto se tomó una muestra del bioreactor que contenía el inóculo extraído de la industria productora de

levadura. Se extrajeron 100 ml del bioreactor y la muestra fue centrifugada. El sedimento se secó a 105°C en una mufla durante 24 horas. Se efectuó un análisis elemental orgánico empleando un equipo basado en el método de la combustión instantánea dinámica. (Equipo Thermo Scientific Modelo FlashEA 112). Para los fines pertinentes se desprecia el contenido de ceniza y su contribución al cálculo de la exergía.

Para evaluar la exergía química del sustrato, según sugiere Dadak, et. al. (2016) se empleó la misma correlación calculando el contenido porcentual de elementos en la solución de sustrato. El cálculo se basa en un balance de materia a partir de la formulación de azúcares simples y micronutrientes en el que se calcula el contenido porcentual de elementos.

El balance de exergía se realiza teniendo en cuenta que el bioreactor, con las simplificaciones ya expuestas, funciona en estado transitorio en el que la biomasa se incrementa paulatinamente mientras hay consumo de sustrato. Bajo estas consideraciones el balance es:

$$\left[\frac{dB}{dt} \right]_{vc} = -\dot{B}_{\text{Destruída}} \quad \text{Ecuación 47}$$

En la ecuación 42, la exergía química al interior del reactor cambia de forma transitoria con el cambio de concentración de biomasa y sustrato al interior del bioreactor. La exergía se calcula en base a las concentraciones de efectuadas en el seguimiento al reactor: la exergía de los inóculos en mg de biomasa y la del sustrato con base en el contenido de carbono orgánico.

7 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 SIMULACIÓN PROCESO CONVENCIONAL DE SÍNTESIS QUÍMICA

7.1.1 Balances de materia

La composición de las diferentes corrientes y su variación a lo largo del proceso fue obtenida a partir del proceso de simulación

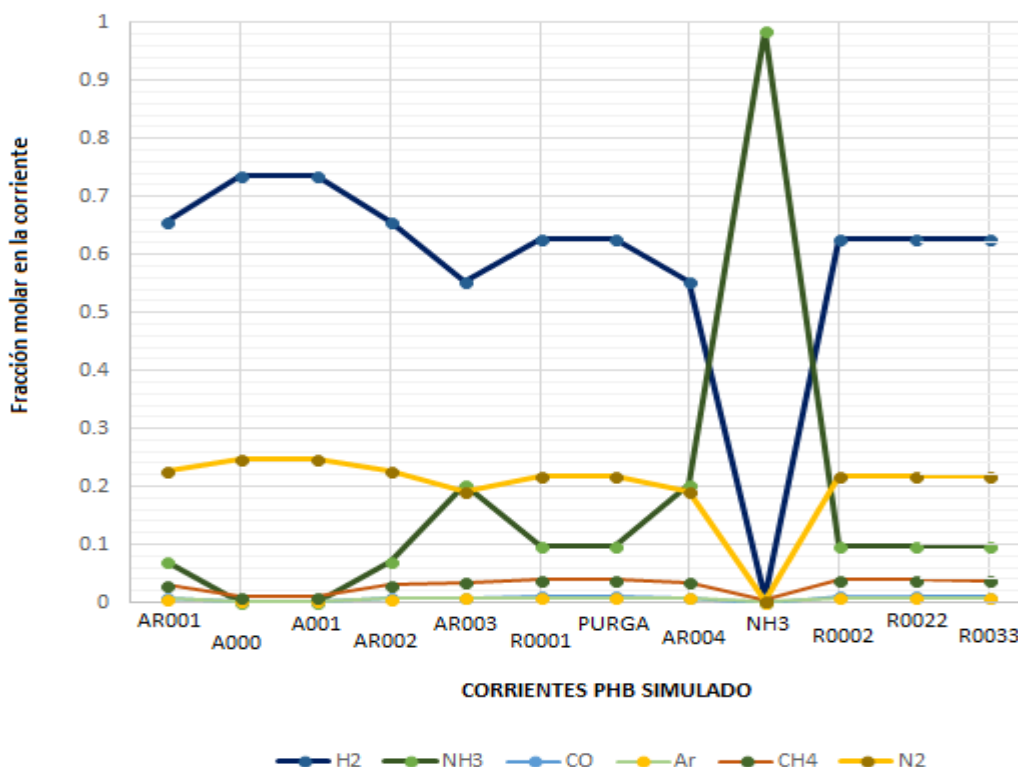


Figura 18. Variación de composición en PHB

En la Figura 18, la etiqueta A000 corresponde al ingreso de materia prima al proceso. La fracción molar más alta corresponde al hidrógeno que se combina en relación estequiométrica con el nitrógeno. En esta corriente no hay amoníaco. A lo largo de todo el proceso los gases monóxido, argón y metano se mantienen en niveles bajos. Aunque son gases inertes que quedan de los procesos previos de reforma de metano con vapor, se tiene en cuenta su contribución en la exergía química de cada corriente. El producto de todo el proceso corresponde a la corriente con la etiqueta NH3 en donde el amoníaco sale del

condensador en estado líquido. En la práctica la composición del producto de esta corriente es del 100%. El cálculo de la exergía química es función de la composición, mientras que el flujo de energía que transporta la corriente es función del flujo, en este caso el molar.

Tabla 19. Flujo molar y composición de las diferentes corrientes en el PHB simulado

ID	Flujo molar [mol.s ⁻¹]
AR001	441.6
A000 A001	114.2
AR002	441.6
AR003 AR004	393.3
R0001	346.3
PURGA	17.3
NH3	47.0
R0002 R0022 R0033	329.0

En el PHB simulado, la cantidad de amoníaco producido es de 0.0470 kmol.s⁻¹ (2881.6 kg.h⁻¹). La materia prima suministrada al proceso; corriente A000 es 114.2. La corriente de purga es necesaria para desalojar parcialmente gases inertes que pueden contaminar el proceso. En este caso es bastante baja.

7.1.2 Balance de energía

La información suministrada por la simulación, en lo que respecta al balance de energía, tiene dos componentes. En el primero de estos se muestran las características asociadas a las corrientes y que influyen en el cálculo de la exergía física:

Tabla 20. Características físicas y energéticas de las corrientes del proceso simulado

ID	Temperatura [K]	Presión [MPa]	Entalpía molar de la mezcla [kJ.kmol ⁻¹]	Entropía molar de la mezcla (kJ.[kmol ⁻¹ .K ⁻¹])
AR001	424.21	20	3609.2	-20.0
A000	300.00	2	23.4	-15.4
A001	657.06	20	10767.3	-11.3
AR002	760.00	20	14450.7	-1.1
AR003	760.00	20	15140.6	5.1
R0001	283.15	10	-845.3	-25.3
PURGA	283.15	10	-845.3	-25.3

ID	Temperatura [K]	Presión [MPa]	Entalpía molar de la mezcla [kJ.kmol ⁻¹]	Entropía molar de la mezcla (kJ.kmol ⁻¹ .K ⁻¹)
AR004	283.15	10	-3360.9	-33.1
NH3	283.15	10	-21877.0	-90.5
R0002	283.15	10	-845.3	-25.3
R0022	283.15	10	-845.3	-25.3
R0033	349.23	20	1112.5	-25.0

Cada uno de los valores de la Tabla 20 afecta el cálculo de la exergía física de las corrientes en el proceso en cuestión. El valor de estas propiedades es fuertemente dependiente del modelo termodinámico en la simulación porque su selección afecta los valores de referencia de las propiedades seleccionadas. Por ejemplo los valores negativos de la entalpía indican que los valores de presión y temperatura ubican energéticamente a la sustancia por debajo de su nivel de referencia, como en el caso del amoníaco producido.

Ahora bien, el balance de energía proporciona los flujos de energía transferido en cada uno de los equipos que conforma el proceso convencional de síntesis química de amoníaco. Los siguientes son los resultados:

Tabla 21. Intercambio de potencia o calor en los equipos del PHB simulado

Descripción	ID EQUIPO	ID CORRIENTE	Potencia transferida [kW]
Potencia suministrada al primer compresor	CMPSR1A	ESTR-026	1248.9
Potencia suministrada al segundo compresor	COMP-026	ECOMP02	780.2
Calor suministrado (Calentador)	CLNTDR	ECLND00	4789.7
Calor liberado en el reactor	REACTOR	EREAC00	2639.1
Calor liberado (Enfriador)	ENFRDR	EENFD00	7367.8

El calor y el trabajo corresponden a exergía que ingresa o sale del sistema. El flujo de exergía es el mismo flujo de trabajo, sin embargo el calor transferido no corresponde al mismo valor del flujo de exergía. La información de la Tabla 21. se transformaron en valores de exergía.

7.1.3 Entalpía y entropía de las corrientes en el estado de referencia

El cálculo directo de la exergía de una corriente se realiza calculando de manera previa las diferencias de la entalpía y entropía de la mezcla y la entalpía y entropía de la corriente a presión y temperatura estándar. El resultado de la simulación de intercambiadores de calor en lo que ingresa una corriente de iguales condiciones señaladas en las Tablas 14 y 15 y de la que sale en condiciones estándar permite calcular las características físicas y térmicas necesarias para el cálculo de la exergía.

Tabla 22. Entalpía y entropía molar de las corrientes en el estado de referencia ($P_0=101.325$ kPa y $T_0=298.15K$)

CORRIENTE ID	Entalpía molar de la mezcla [kJ.kmol ⁻¹]	Entropía molar de la mezcla (kJ.[kmol ⁻¹ .K ⁻¹])
AR001 AR002	-3.6	13.9
A000 A001	-1.6	9.3
AR003	-7.7	18.7
R0001 PURGA R0002 R0022 R0033	-4.4	15.5
AR004	-7.7	18.7
NH3	-56.1	2.9

7.2 CÁLCULO DIRECTO DE LA EXERGÍA DEL PROCESO CONVENCIONAL DE SÍNTESIS QUÍMICA

7.2.1 Cálculos de exergía destruida

Los datos suministrados en las tablas 14 a 17 son factores directos del cálculo de las formas de exergía que acarrea cada una de las corrientes. Mientras la exergía química es función de la composición de la corriente (Figura 16) y de la exergía estándar de los compuestos (Tabla 13), la exergía física es función de las diferencias de entalpía y entropía de las corrientes con su valor estándar (Ecuaciones 40 y 41)

Tabla 23. Exergía química, física, molar y total de las corrientes en el PHB simulado

Corriente ID	Flujo molar [kmol.s ⁻¹]	Exergía molar física [kJ.kmol ⁻¹] $\tilde{b}_{ph} = (\tilde{h} - \tilde{h}_0) - T_0(\tilde{s} - \tilde{s}_0)$	Exergía molar química [kJ.kmol ⁻¹] $\tilde{b}_{ch} = \sum x_i \tilde{b}_i^0$	Exergía molar de la corriente [kJ.kmol ⁻¹] $\tilde{b}_j = \tilde{b}_{ch} + \tilde{b}_{ph}$	Flujo de exergía [kW] $\dot{B}_j = \dot{n}_j \tilde{b}_j$
AR001	0.4416	13748.7	224886.6	224886.6	99299.7
A000	0.1142	7400.6	195093.7	195093.7	22276.6
A001	0.1142	16902.3	204595.4	204595.4	23361.6
AR002	0.4416	18936.4	230074.2	230074.2	101590.3
AR003	0.3933	19199.2	253137.1	253137.1	99565.6
R0001	0.3463	11352.4	231167.2	231167.2	80048.7
PURGA	0.0173	11352.4	231167.2	231167.2	4002.4
AR004	0.3933	12111.2	246049.0	246049.0	96777.7
NH3	0.0470	6007.1	343896.5	343896.5	16179.0
R0002	0.3290	11352.4	231167.2	231167.2	76046.2
R0022	0.3290	11352.4	231167.2	231167.2	76046.2
R0033	0.3274	13179.4	232494.7	232494.7	76111.8

La exergía proveniente del trabajo mecánico calculado (referido comúnmente en el contexto de la termodinámica como trabajo frontera o trabajo *flecha*) corresponde básicamente los 2 compresores que incrementan la presión de las corrientes de alimentación (A000) y de reciclo (R0033).

Tabla 24. Exergía transferida como potencia en los compresores

Equipo n	Etiqueta elemento	Etiqueta corriente de energía	Potencia transferida [kW] $\dot{W}_K$	Exergía [kW] $\dot{B}_w = \dot{W}_K$
Compresor 1	CMPRSR1A	ESTR-026	1248.9	1248.9
Compresor 2	COMP026	ECOMP02	780.2	780.2

El compresor en el que se consume una mayor cantidad de exergía es aquel empleado en el reciclo de gases. Si bien el incremento de presión de dicho compresor es menor que en el compresor en la corriente de alimentación, el valor exergético más alto es proporcional al mayor flujo de gases (Los gases recirculados). La relación del flujo molar de gases recirculados (329.0 mol.s⁻¹) frente a los que se alimentan al proceso (114.2 mol.s⁻¹) es de casi 3.

Tabla 25. Exergía transferida con los intercambiadores de calor del sistema

Equipo	Etiqueta elemento	Etiqueta corriente de energía	Calor transferido [kW] $\dot{Q}_K$	Temperatura de transferencia [K] $T = \frac{(T_{out} - T_{in})}{\ln(T_{out}/T_{in})}$	Exergía [kW] $\dot{B}_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q}_K$
Calentador	CLNTDR	ECLND00	4789.7	576.6	2313.2
Enfriador	ENFRDR	EENFD00	-7367.8	475.8	2750.6
Reactor	REACTOR	EREAC00	-2639.1	760	-1603.8

El cálculo de la exergía de los intercambiadores no es directo, como en el caso anterior. Para efectos de los intercambiadores de calor se calcula la temperatura del gradiente respectivo basándose en la diferencia de temperatura media logarítmica, que es un parámetro de diseño de los intercambiadores de calor. En este caso los equipos causan similar flujo de exergía asociado a la transferencia de calor del sistema. El enfriador del proceso, necesario para la condensación del amoníaco, libera calor y simultáneamente consume exergía. Esto contribuye a la destrucción de exergía.

Tabla 26. Balances exergía equipos PHB simulado

ELEMENTO	CODIGO	$\dot{B}_{in}$ [kW]	$\dot{B}_{out}$ [kW]	$\dot{B}_w$ [kW]	$\dot{B}_Q$ [kW]	$\dot{B}_D$ [kW]
COMPRESOR	CMPSR1A	22276.6	23361.6	1248.9	0.0	164.0
MEZCLADOR	MEZCLA01	99473.4	99299.7	0.0	0.0	173.7
CALENTADOR	CLNTDR	99299.7	101590.3	0.0	2313.1	22.5
REACTOR	REACTOR	101590.3	99565.6	0.0	-1603.8	421.0
ENFRIADOR	ENFRDR	99565.6	96777.7	0.0	2750.6	37.3
SEPARADOR	SPRDR	96777.7	96227.7	0.0	0.0	549.9
DIVISOR	SPL	80048.7	80048.7	0.0	0.0	0.0
COMPRESOR	COMP026	76046.2	76111.8	780.2	0.0	714.6

En la Tabla 26 se muestran los resultados de aplicar, uno a uno, los balances de exergía de los diferentes equipos en estado estable. (Ecuación 40). En el PHB simulado la exergía total destruida es igual a 2083 kJ.(kg NH₃)⁻¹. Kirova-Yordanova (2004) reportó, luego de analizar 10 diseños optimizados posibles para la síntesis de amoníaco una destrucción de exergía entre 1000-1150 MJ.(t NH₃)⁻¹ producido (1000-1150 kJ.(kg NH₃)⁻¹). La destrucción de exergía puede considerarse como una función objetivo para la optimización de procesos, y en este caso específico, la simulación del PHB convencional muestra que dista de ser sostenible y que es posible mejorar su diseño. /*'kñ'

Ahora bien, si la condición fuese la de identificar las etapas del proceso en las que se destruye una mayor cantidad de exergía, lo que constituye una posible característica a mejorar del proceso, es conveniente conocer, etapa a etapa la exergía destruida por unidad de masa de amoníaco producido. Esto se obtiene dividiendo el flujo de exergía destruida y el flujo másico de amoníaco producido. Esto se representa gráficamente:

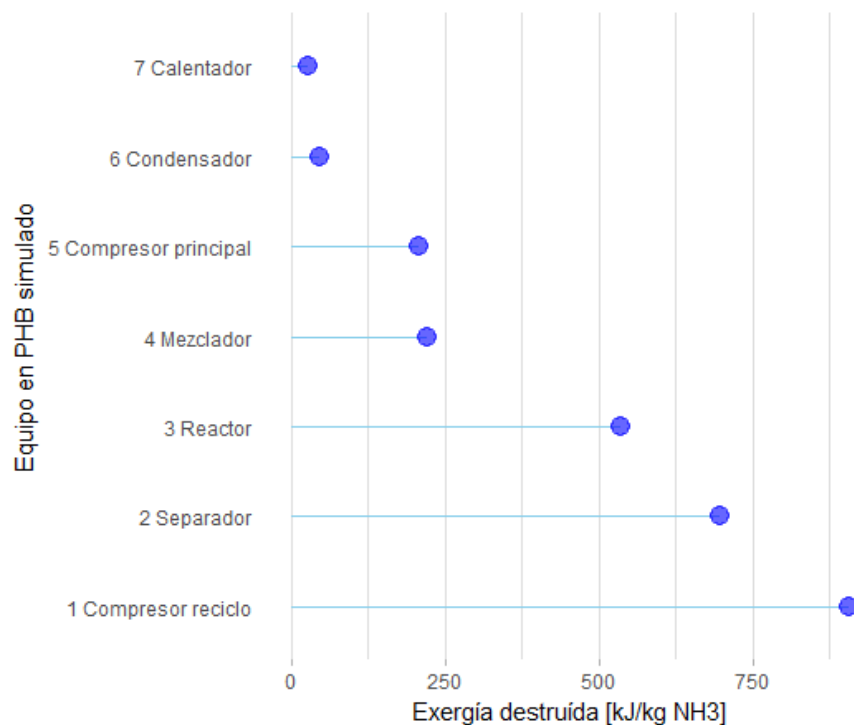


Figura 19. Comparación de la exergía destruida en las unidades que conforman el PHB simulado

Las tres etapas en las que se destruye una mayor cantidad de exergía son, en orden ascendente: El reactor, el separador y el compresor el reciclo. Considerando estos resultados, en el diseño del proceso y teniendo como objetivo mejorar la sostenibilidad de este, habrá de revisarse:

- Mejorar las condiciones de reacción del proceso, empleando catalizadores en los que se disminuya la presión y temperatura de reacción.

- Incrementar la eficiencia del proceso influye directamente en la cantidad de gases reciclados. En este sentido es posible disminuir, como función objetivo, la exergía del compresor asociado al reciclo mejorando de paso el desempeño energético.
- Los procesos de purificación de amoníaco (En el que se incluye el condensador) están supeditados a la liberación de exergía y a la exergía química del mismo. A nivel industrial es posible mejorar los ciclos de refrigeración del proceso, empleando una menor cantidad de energía. Diferentes autores han reportado la conveniencia de realizar diseños optimizados en cascadas térmicas, en los que se aproveche la temperatura de las corrientes calientes para calentar las frías y viceversa.

7.2.2 Normalización del cálculo de la exergía

En el presente trabajo se realiza una comparación entre un método fisicoquímico y otro biológico. En este contexto es necesario llevar los cálculos de exergía a una base común. La *normalización* hace referencia a el cálculo de exergía específica, es decir por unidad del producto buscado. El denominador común para los procesos es la carga de nitrógeno en el proceso (La concentración por caudal o la concentración por volumen).

El flujo de amoníaco en este proceso es de 47 mol.s^{-1} (0.66 kg.s^{-1}) de los cuales el 82.2% corresponden a nitrógeno. De esta manera, teniendo en cuenta que globalmente se destruyen 2083 kJ.s^{-1} de exergía, la exergía específica destruida es $3164 \text{ kJ}./(\text{kg N})^{-1}$.

7.3 BALANCES DE MATERIA Y ENERGÍA EN LA PRODUCCIÓN DE INÓCULOS FIJADORES DE NITRÓGENO

7.3.1 Simplificaciones del modelo

Para calcular la exergía asociada a la producción de inóculos fijadores de nitrógeno, después de las simplificaciones planteadas, se evaluó la variación de exergía química contenida en la biomasa en función del tiempo.

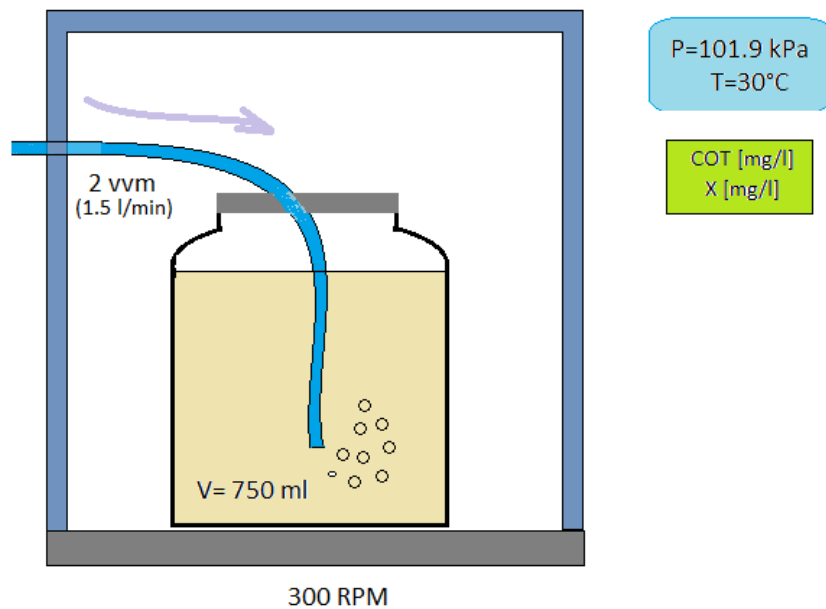


Figura 20. Variables de operación inóculos fijadores de nitrógeno

En lo que concierne a la exergía física del modelo, los valores de la presión y temperatura de operación del reactor son cercanas a las del ambiente. Teniendo en cuenta esto la exergía física de los inóculos es más baja que la exergía química por lo que no se tiene en cuenta en el balance.

7.3.2 Seguimiento operación biorreactores

Se hizo seguimiento de las variables durante un periodo de 112 horas y 45 minutos. La variación de biomasa se mide en $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, al igual que el consumo de sustrato. Las gráficas representan la variación de estos parámetros en función del tiempo.

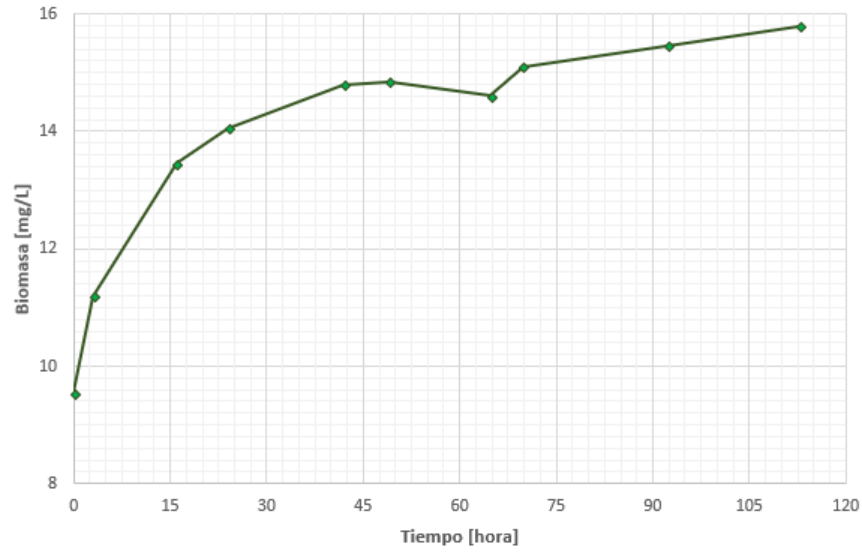


Figura 21. Variación de biomasa

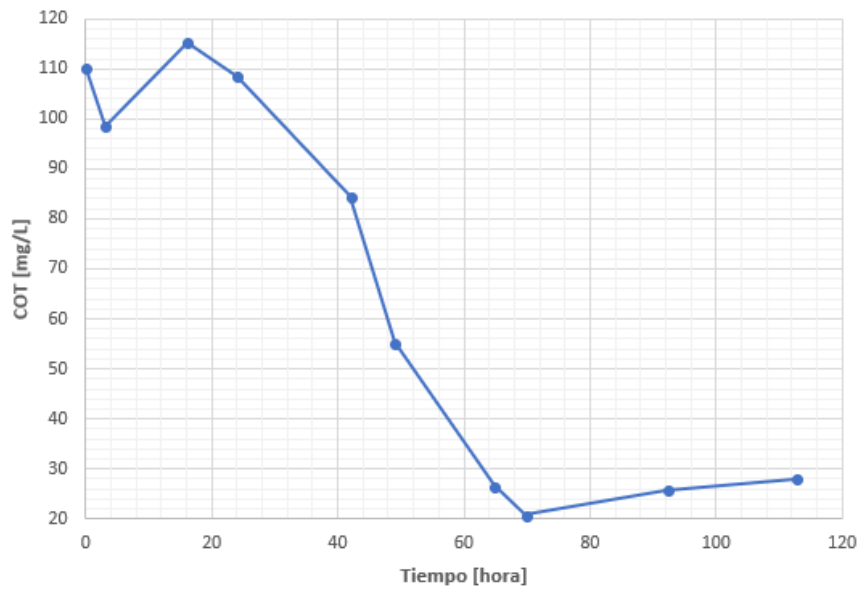


Figura 22. Consumo de sustrato

El consumo de sustrato en el bioreactor está asociado al crecimiento de biomasa en el mismo.

7.3.3 Exergía química la biomasa

El cálculo de la exergía química de la biomasa en el bioreactor emplea, como factor, el análisis elemental de los inóculos. Estos resultados se resumen en la Tabla 27:

Tabla 27. Análisis elemental biomasa reactores inóculos

Elementos	Símbolo	Porcentaje
Carbono	C	41.43
Hidrógeno	H	5.11
Oxígeno	O	52.15
Nitrógeno	N	1.31
Azufre	S	0

Una simplificación adicional consiste en que la composición de esta biomasa permanece invariable con el tiempo, a pesar de que las comunidades microbianas cambian. Empleando la correlación de Song y Sheng (2011), la exergía de la biomasa suspendida en el inóculo es $b_x = 17996.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$ y en unidades exergía específica por mg de biomasa es $b_x = 1.7997 \times 10^{-2} \frac{\text{kJ}}{\text{mg}}$.

7.3.4 Exergía química del sustrato

La evaluación de la exergía química contenida en el sustrato emplea la misma correlación del caso de la biomasa. Se lleva a cabo un balance de materia para determinar el análisis elemental. Los resultados se resumen en la tabla 28.

Tabla 28. Exergía específica calculados según Song & Shen (2011). Compuestos usados como fuente de carbono.

NOMBRE	FORMULA	PPMM	Porcentaje masa			b_i [kJ.kg ⁻¹]	$10^2 \times b_i$ [kJ.(mg COT) ⁻¹]
			% C	% H	% O		
Sacarosa	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342.2956	42.11	6.48	51.42	18966.7	4.504
Piruvato de Sodio	C ₃ H ₃ O ₃ Na	110.0437	32.74	2.75	43.62	13869.5	4.236
D-manitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182.172	39.56	7.75	52.70	18981.2	4.798
D-glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.156	40.00	6.71	53.29	18510.8	4.628

Basado en la información de la Tabla 28., correspondiente a la formulación de la solución de azúcares simples para el cultivo microbiano, la exergía química contenida en el sustrato es:

$$b_{sol B} = x_{scsa} b_{scsa} + x_{pvto} b_{pvto} + x_{mtol} b_{mtol} + x_{glcsa} b_{glcsa} \quad \text{Ecuación 48}$$

Donde se emplea la fracción másica de las fuentes de carbono sin tener en cuenta el agua de dilución. De esta manera $b_{sol B} = 18727.5 \frac{kJ}{kg}$, y en términos del carbono orgánico total

$$b_{sol B} = 4.526 \times 10^{-2} \frac{kJ}{mg \text{ COT}}.$$

7.3.5 Exergía química de compuestos empleados en cultivos microbianos

Existe una gran cantidad de compuestos que se emplean como micronutrientes o coadyuvantes de los cultivos microbianos. La Tabla 29 resume la exergía específica de los sales, vitaminas y fuentes de carbono empleadas en el cultivo (Tabla 15). Para compuestos adicionales puede consultarse el anexo del presente trabajo.

Tabla 29. Exergía de compuestos usados en cultivos microbianos

Compuesto	Fórmula	PM	kJ.mol ⁻¹	kJ.kg ⁻¹	Referencia
Fosfato mono potásico	KH ₂ PO ₄	136.08	50.07	367.93	Lindsay (1979)
Fosfato dipotásico	K ₂ HPO ₄	174.20	78.92	453.04	Lindsay (1979)
Cloruro de sodio	NaCl	58.44	14.37	245.89	Woods & Garrels (1987)
Cloruro de calcio	CaCl ₂	110.98	105.98	954.94	Woods & Garrels (1987)
Sulfato de magnesio	MgSO ₄	120.37	77.92	647.36	Woods & Garrels (1987)
Sulfato de manganeso	MnSO ₄	151.00	153.47	245.89	Woods & Garrels (1987)
Sulfato de hierro	FeSO ₄	150.91	206.41	954.94	Lindsay (1979)
Extracto de Levadura	C ₁₉ H ₁₄ O ₂	274.31	9535.47	34761.26	Ecuación 9
Sulfato de Zinc	ZnSO ₄	161.47	61.99	383.91	Weast, Astle, & Beyer, (1986)
Cloruro de manganeso	MnCl ₂	125.84	179.57	1426.92	Woods & Garrels (1987)

Basado en la formulación resumida en la Tabla 29, la exergía química de estos elementos es $b_{sol A} = 1804.3 \frac{kJ}{kg}$.

En este cálculo, cerca de un 75% de la exergía es provista por un producto orgánico: El extracto de levadura. Considerando que esta exergía es suministrada al inicio del proceso y que estos elementos se consumen en favor de la producción de biomasa, se calcula que $B_{sol A} = 2.0 \text{ kJ}$.

En el resultado anterior se calcula la masa contenida en el volumen útil del reactor (750 ml) considerando a su vez que la formulación de la Tabla 15 se diluye en 950 ml de solución. Este valor muestra que el principal valor de la exergía en el bioreactor proviene de la solución de nutrientes y cofactores.

7.3.6 Variación de la exergía en el volumen de control

Se calcula la exergía al interior del volumen de control en función del tiempo. Para tal efecto se emplea la información que generó las gráficas 19 y 20 al igual que la exergía específica calculada para la biomasa y sustrato.

Con estas resultados la ecuación con la que se calcula la exergía es:

$$B_{vc,t} = 0.75 * (1.7997 \times 10^{-2} X_t + 4.526 \times 10^{-2} S_t) \quad \text{Ecuación 49}$$

En la ecuación, la exergía, en función del tiempo, y al interior del volumen de control (bioreactor) y la suma de los factores correspondientes a la concentración de biomasa en el tiempo (En mg.l^{-1}) y la concentración de sustrato en mg COT.l^{-1} .

El contenido de exergía en el interior del bioreactor se representa en la Figura 23.

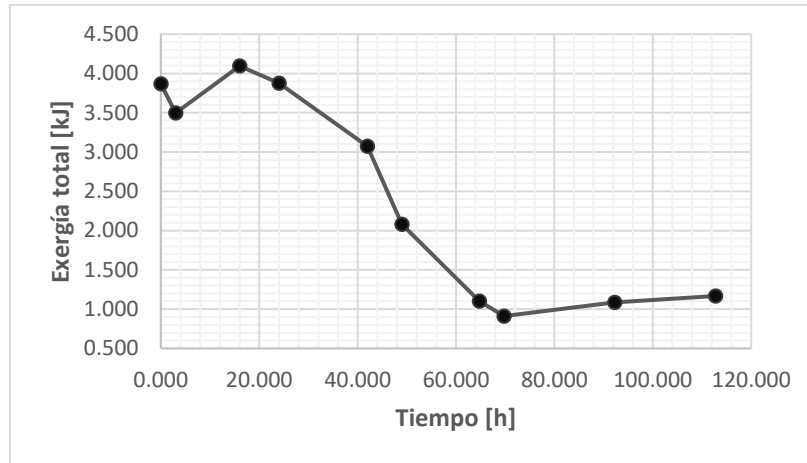


Figura 23. Contenido de exergía en el bioreactor en función del tiempo.

Una línea de tendencia aproximada sobre los datos de la Figura 23. daría cuenta de que la velocidad a la que se destruye exergía. Esta velocidad tiene valores relativamente superiores en los momentos de operación inicial del cultivo microbiano, coincidiendo con la fase de crecimiento exponencial de la biomasa. El tiempo avanza y la tasa de destrucción de exergía disminuye, a medida que el crecimiento alcanza la fase estacionaria.

Al igual que con los datos de origen, los resultados de la prueba de Shapiro Wilk evidencian que la exergía en el volumen de control, en función del tiempo, no se ajusta a la distribución

normal ($p < 0.03922$, se rechaza la hipótesis nula). Las variables no se relacionan a través de una ecuación que permita estimar la velocidad de destrucción de exergía con un modelo matemático. En el presente trabajo la variación de exergía en el tiempo se evalúa por medio de diferencias finitas (Ecuación 49).

$$\frac{dB}{dt} \approx \frac{\Delta B}{\Delta t} = \frac{B_i - B_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} = -\dot{B}_D \quad \text{Ecuación 50}$$

La gráfica siguiente (Figura 24) muestra esta variación en función del tiempo.

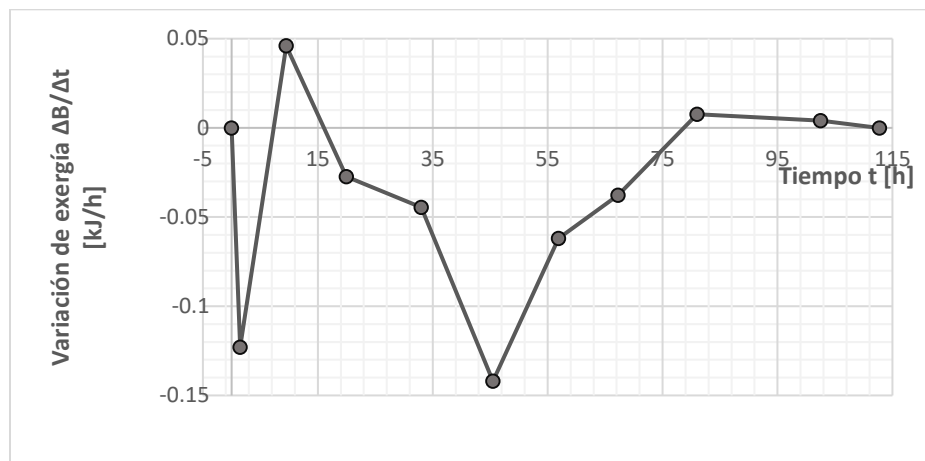


Figura 24. Variación de la exergía en el volumen de control

El área bajo la curva en la figura corresponde a la destrucción total de la exergía en el volumen de control. El cálculo del área, o de la exergía destruida en el bioreactor, se encuentra en los apéndices del presente documento. La aproximación se realiza sobre todo el tiempo evaluado. Finalmente se estima que la exergía destruida a lo largo de la obtención de los inóculos fijadores de nitrógeno en el volumen de control analizado es **$B_{D,VC} = 3.6 \text{ kJ}$** .

7.3.7 Normalización de los datos

Al igual que se efectuó con el proceso Haber Bosch, el valor de exergía se normalizó en función de la concentración de nitrógeno en el interior del bioreactor. En dicho volumen de control el nitrógeno está contenido en la biomasa y en el sobrenadante (Amoniaco).

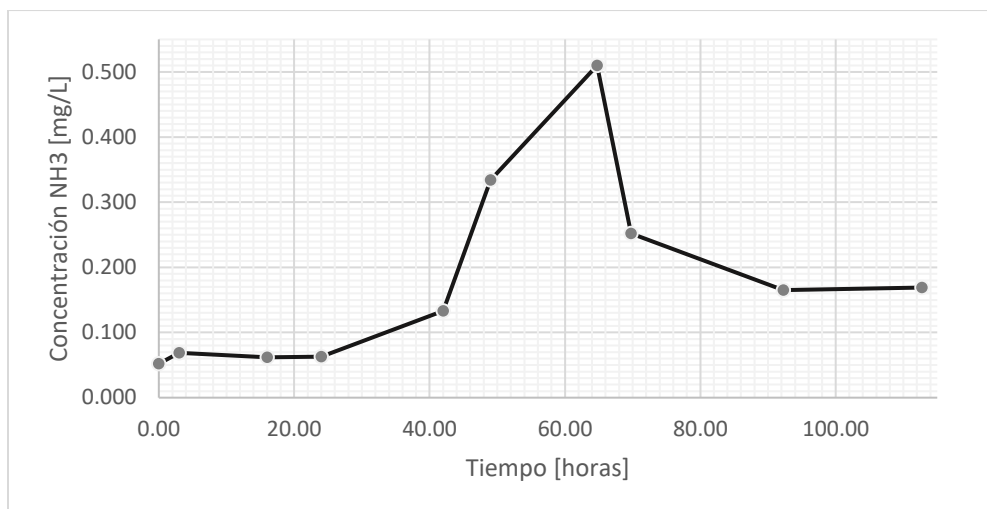


Figura 25. Variación de amoníaco en el bioreactor en función del tiempo

Una prueba de Spearman sobre estos los datos de la figura 25 y la concentración de biomasa indica que no existe correlación ($p=0.1637$) La concentración de amoníaco en el sobrenadante es independiente de la biomasa en el volumen de control. Se calcula el promedio de los datos para estimar la concentración de este NH_3 siendo su valor 0.149 mg.l^{-1} (Figura 26).

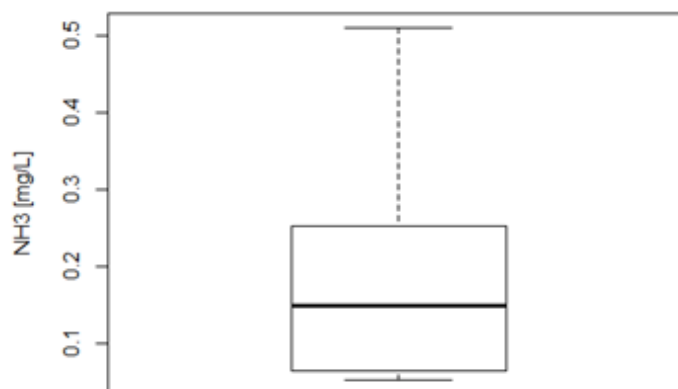


Figura 26. Concentración de amoníaco en el volumen de control

La carga de amoníaco en el reactor, siendo el volumen útil de 750 ml es 0.112 mg. De esta cantidad el aporte de nitrógeno en el bioreactor correspondiente al sobrenadante es 0.092 mg.

El nitrógeno contenido en la biomasa, según el análisis elemental es 1.31%. La concentración en la fase estacionaria del compuesto es 15.789 mg.l⁻¹ en un volumen de 750 ml. Por lo tanto la masa total de biomasa en el reactor es 11.8418 mg y de esto 0.155 mg corresponden al nitrógeno. Esto significa que, en la fase de crecimiento estacionario del reactor, la concentración de nitrógeno alcanza un total de 0.247 mg. En términos de la exergía destruida específica esto es 14574899 kJ. (kg N)⁻¹.

7.4 COMPARACIÓN DE LOS PROCESOS BASADO EN EXERGÍA

La obtención de inóculos fijadores de nitrógeno (Referido en esta sección como FBN, por fijación biológica de nitrógeno) destruyen una cantidad de exergía superior al proceso simulado de síntesis química (PHB). Mientras en FBN la destrucción de exergía es de 14574 MJ.(kg N)⁻¹, en PHB es de 3164 kJ.(kg N)⁻¹. Este resultado coincide con diferentes estudios en los que la principal fuente de destrucción de exergía corresponde al proceso biológico (Aghbashlo et al., 2018; Aghbashlo, Mobli, Rafiee, & Madadlou, 2013; Costa, 2016; Dadak et al., 2016; Modarresi et al., 2008).

Con base en el balance de exergía, cuyos resultados son el factor del siguiente cálculo, se estima la eficiencia basada en los flujos de exergía.

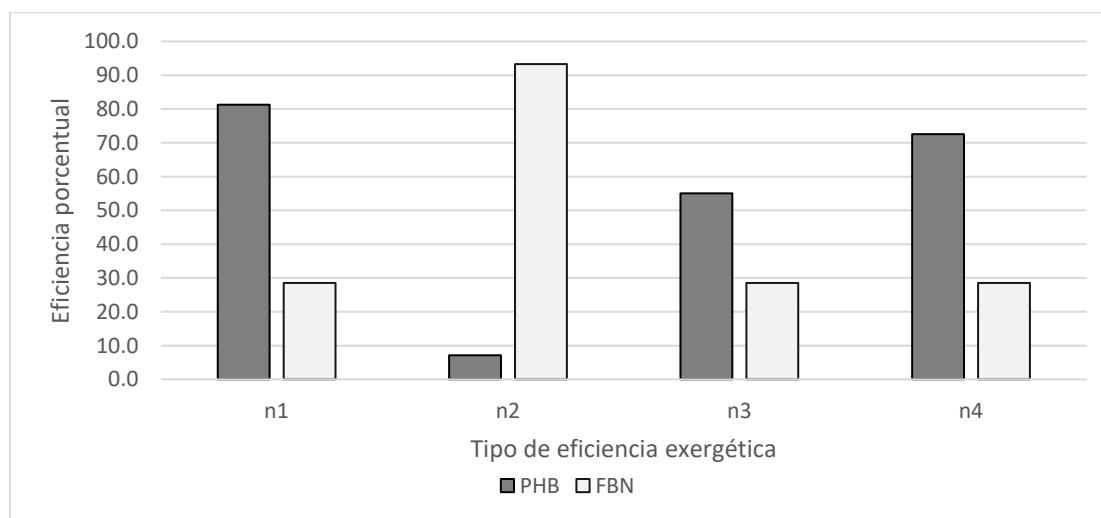


Figura 27. Comparación de índices de rendimiento exergético del proceso de síntesis química simulado y de la obtención de inóculos fijadores de nitrógeno.

Las eficiencias calculadas según sugiere Modarresi et al., (2010) (Ver Tabla 17) se muestran en la Figura 27. La primera eficiencia, n_1 se denomina eficiencia exergética simple y es una relación entre la exergía que sale y la exergía que ingresa. La eficiencia n_2 consiste en una comparación entre la exergía que se destruye y la que ingresa. La eficiencia n_3 está referida a la exergía destruida y la exergía del producto y finalmente la eficiencia 4 es la eficiencia química del producto y la que ingresa.

Los resultados muestran los bajos desempeños termodinámicos del proceso biológico que destruye una gran cantidad de la exergía suministrada en el cultivo microbiano, como se evidenció en el cálculo de la exergía específica destruida. La eficiencia exergética muestra la posibilidad de incrementar la sostenibilidad del proceso de la obtención de inóculos fijadores de nitrógeno a nivel de la manipulación de variables de proceso. De igual manera se visualiza que, de incrementarse a nivel biotecnológico el rendimiento celular del cultivo microbiano y la concentración de la biomasa, la eficiencia habrá de incrementarse.

Estas comparaciones repercuten principalmente en sugerencias a nivel del proceso. El panorama cambia cuando se hace distinción entre la exergía de los recursos renovables y la exergía de las emisiones.

8 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se aplican balances de exergía a dos procesos diferentes, no sólo en su naturaleza (un proceso fisicoquímico y otro biológico) si no también en su operación (estado estable y transitorio)

El proceso de obtención de inóculos fijadores de nitrógeno destruye una mayor cantidad de exergía ($14574 \text{ MJ} \cdot (\text{kg N})^{-1}$) que el proceso convencional de fijación de nitrógeno simulado ($3164 \text{ kJ} \cdot (\text{kg N})^{-1}$). Este resultado muestra que los microorganismos consumen la menor cantidad de energía en favor de maximizar la eficiencia metabólica de sus procesos.

La exergía aquí calculada no sólo se usa para la fijación de nitrógeno, sino además para un conjunto diverso de procesos metabólicos. El valor calculado es una aproximación a fenómenos bioquímicos más complejos (Anabolismo Catabolismo celular) que requiere ser refinada.

El análisis de exergía está ligado al análisis de sostenibilidad. La exergía destruida y la eficiencia exergética está ligado no sólo al desempeño energético de los procesos sino además a la disminución de la calidad de energía de estos.

El alto valor de la exergía destruida en los procesos biológicos indica una gran posibilidad para mejorar los mismos y alcanzar estándares de sostenibilidad. En dichos procesos es posible evaluar diferentes configuraciones, sustratos y selección de inóculos. Al reducir la exergía destruida y aumentar la eficiencia de los procesos es posible alcanzar estándares de sostenibilidad ambiental.

9 RECOMENDACIONES

La precisión del cálculo de exergía destruida en el cultivo microbiano depende de la composición de la biomasa y del sustrato. En el presente trabajo se supuso que esta composición permanece constante. Sin embargo las diferentes comunidades cambian a medida que el cultivo se desarrolla. En este sentido, y para una mayor precisión en la estimación de exergía el seguimiento a esta composición debe ser continuo.

La validación de los datos suministrados por la simulación recae en el modelo termodinámico usado y en datos experimentales. Se sugiere realizar una comparación y validación de los datos aquí presentados.

Para escalar el proceso biológico, es posible evaluar diferentes configuraciones que se llevan a flujos de exergía. Dichas valoraciones pueden compararse a nivel de índices de rendimiento estableciendo analogías y criterios de decisión para el desarrollo de soluciones tecnológicas para la fertilización de suelos.

Si bien el presente estudio es una primera aproximación, el refinamiento del cálculo exergético requiere de técnicas de biología molecular más sofisticadas como usar nitrógeno marcado en la evaluación real de la exergía empleada en la fijación.

Es necesario considerar en los estudios de biofertilización, el flujo real de nitrógeno asimilado en la biomasa de las planta. Para estos habrá de considerarse la valoración exergética a nivel de un cultivo comercial real. Estos datos y cálculos se constituyen en un estudio más robusto de valoración exergoeconómica y exergoecológica.

10 BIBLIOGRAFÍA

- Aghbashlo, M., Mandegari, M., Tabatabaei, M., Farzad, S., Mojarab Soufiyan, M., & Görgens, J. F. (2018). Exergy analysis of a lignocellulosic-based biorefinery annexed to a sugarcane mill for simultaneous lactic acid and electricity production. *Energy*, 149, 623–638. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.063>
- Aghbashlo, M., Mobli, H., Rafiee, S., & Madadlou, A. (2013). A review on exergy analysis of drying processes and systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.015>
- Appl, M. (1999). Ammonia principles and industrial practice. *Future*, 245, 12.
- Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., ... Bourne, P. E. (2000). The protein data bank. *Nucleic acids research*, 28(1), 235–242. <https://doi.org/10.1093/nar/28.1.235>
- Bilgen, S., Keleş, S., & Kaygusuz, K. (2012). Calculation of higher and lower heating values and chemical exergy values of liquid products obtained from pyrolysis of hazelnut cupulae. *Energy*, 41(1), 380–385. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.001>
- Bilgen, S., & Sarikaya, I. (2015). Exergy for environment, ecology and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1115–1131. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.015>
- Brewin, N. J., & Legocki, A. B. (1996). Biological nitrogen fixation for sustainable agriculture. *Trends in Microbiology*, 4(12), 476–477. [https://doi.org/10.1016/S0966-842X\(97\)82908-3](https://doi.org/10.1016/S0966-842X(97)82908-3)
- Cengel, Y. A., & Boles, M. A. (2015). *Thermodynamics An engineering approach* (Eighth edi). New York: McGraw-Hill, Inc.
- Cherkasov, N., Ibhaddon, A. O., & Fitzpatrick, P. (2015). A review of the existing and alternative methods for greener nitrogen fixation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 90, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.02.004>
- Cooper, J. E., & Scherer, H. W. (2012). *Nitrogen Fixation. Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384905-2.00016-9>
- Cornelissen, R. L. (1997). *The Use of Exergy Analysis and the Reduction of Irreversibility*. University of Twente.
- Costa, V. A. . (2016). On the exergy balance equation and the exergy destruction. *Energy*, 116, 824–835.
- Dadak, A., Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Younesi, H., & Najafpour, G. (2016). Exergy-based sustainability assessment of continuous photobiological hydrogen production using anaerobic bacterium *Rhodospirillum rubrum*. *Journal of Cleaner Production*, 139, 157–

166. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.08.020>

- Dewulf, J., Van Langenhove, H., & Dirckx, J. (2001). Exergy analysis in the assessment of the sustainability of waste gas treatment systems. *The Science of the total environment*, 273(1–3), 41–52. Recuperado a partir de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11419601>
- Dincer, I., & Rosen, M. A. (2007). *Exergy: Energy, environment and sustainable development*. Elsevier GmbH.
- Eboh, F. C., Ahlström, P., & Richards, T. (2016). Estimating the specific chemical exergy of municipal solid waste. *Energy Science and Engineering*, 4(3), 217–231. <https://doi.org/10.1002/ese3.121>
- Estupiñan-Silva, R., & Quesada, E. (2010). El proceso Haber-Bosch en la sociedad agroindustrial: peligro y alternativas. *El otro derecho*, Diciembre(42).
- Evans, H. J., & Barber, L. E. (1977). Biological nitrogen fixation for food and fiber production. *Science*, 197, 332–339.
- Flórez-Orrego, D., & de Oliveira Junior, S. (2017). Exergy assessment of single and dual pressure industrial ammonia synthesis units. *Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.139>
- Flórez-Orrego, D., & de Oliveira Junior, S. (2017). Modeling and optimization of an industrial ammonia synthesis unit: An exergy approach. *Energy*, 137, 234–250. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.157>
- Flórez-Orrego, D., Henriques, I. B., Nguyen, T.-V., Mendes da Silva, J. A., Keutenedjian Mady, C. E., Pellegrini, L. F., ... de Oliveira Junior, S. (2018). The contributions of Prof. Jan Szargut to the exergy and environmental assessment of complex energy systems. *Energy*, 161, 482–492. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.155>
- Frattoni, D., Cinti, G., Bidini, G., Desideri, U., Cioffi, R., & Jannelli, E. (2016). A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants. *Renewable Energy*, 99, 472–482. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.040>
- Hau, J. L., & Bakshi, B. R. (2004). Promise and problems of emergy analysis. *Ecological Modelling*, 178(1–2), 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2003.12.016>
- Hessel, V., Anastasopoulou, A., Wang, Q., Kolb, G., & Lang, J. (2013). Energy, catalyst and reactor considerations for (near)-industrial plasma processing and learning for nitrogen-fixation reactions. *Catalysis Today*, 211, 9–28. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.005>
- Huang, Y. W., Chen, M. Q., Li, Y., & Guo, J. (2016). Modeling of chemical exergy of agricultural biomass using improved general regression neural network. *Energy*, 114, 1164–1175. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.08.090>

- Jørgensen, S. E., & Svirezhev, Y. M. (2004). *Towards a Thermodynamic Theory for Ecological Systems*. Elsevier. Recuperado a partir de <http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0703993104>
- Jørgensen, S., Nielsen, S., & Mejer, H. (1995). Emergy, environ, exergy and ecological modelling. *Ecological modelling*, 77, 99–109. Recuperado a partir de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304380093E0080M>
- Khan Academy. (2018). Metabolismo procariota. Recuperado a partir de <https://es.khanacademy.org/science/biology/bacteria-archaea/prokaryote-metabolism-ecology/a/prokaryote-metabolism-nutrition>
- Kirova-Yordanova, Z. (2004). Exergy analysis of industrial ammonia synthesis. *Energy*, 29(12–15 SPEC. ISS.), 2373–2384. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.03.036>
- Kirova-Yordanova, Z. (2017). Exergy-based estimation and comparison of urea and ammonium nitrate production efficiency and environmental impact. *Energy*, 140, 158–169. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.086>
- Kyriakou, V., Garagounis, I., Vasileiou, E., Vourros, A., & Stoukides, M. (2017). Progress in the Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Catalysis Today*, 286, 2–13. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.014>
- Lendzion-Bieluń, Z., Pelka, R., & Arabczyk, W. (2009). Study of the kinetics of ammonia synthesis and decomposition on iron and cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 129(1–2), 119–123. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9785-x>
- Leppänen, S. M., Salemaa, M., Smolander, A., Mäkipää, R., & Tiirola, M. (2013). Nitrogen fixation and methanotrophy in forest mosses along a N deposition gradient. *Environmental and Experimental Botany*, 90, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2012.12.006>
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. New York: Wiley.
- Liu, H. (2014). Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 35(10), 1619–1640. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60118-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60118-2)
- Maes, D., & Van Passel, S. (2014). Advantages and limitations of exergy indicators to assess sustainability of bioenergy and biobased materials. *Environmental Impact Assessment Review*, 45, 19–29. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2013.11.002>
- Manchester, K. L. (2002). Man of destiny: The life and work of Fritz Haber. *Endeavour*, 26(2), 64–69. [https://doi.org/10.1016/S0160-9327\(02\)01420-5](https://doi.org/10.1016/S0160-9327(02)01420-5)
- Modarresi, A., Wukovits, W., & Friedl, A. (2008). Exergy analysis of biological hydrogen production. *Process Engineering*, 1137–1142.
- Modarresi, A., Wukovits, W., & Friedl, A. (2010). Application of exergy balances for evaluation of process configurations for biological hydrogen production. *Applied*

- Nelson, D. L., Cox, M. M., & Lehninger, A. L. (2008). *Lehninger Principles of Biochemistry* (4th. Editi). New York: Macmillan.
- Penkuhn, M., & Tsatsaronis, G. (2016). Comparison of different ammonia synthesis loop configurations with the aid of advanced exergy analysis. *Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.175>
- Penkuhn, M., & Tsatsaronis, G. (2017). A decomposition method for the evaluation of component interactions in energy conversion systems for application to advanced exergy-based analyses. *Energy*, 133, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.144>
- Qian, H., Zhu, W., Fan, S., Liu, C., Lu, X., Wang, Z., ... Chen, W. (2017). Prediction models for chemical exergy of biomass on dry basis from ultimate analysis using available electron concepts. *Energy*, 131, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.037>
- Querol, E., Gonzalez-Regueral, B., & Perez-Benedito, J. L. (2013). Practical Approach to Exergy and Thermo-economic Analyses of Industrial Processes. *Springer*, 92. <https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4622-3>
- Rant, Z. (1961). Towards the estimation of specific exergy of fuels. *Allg Warmetech*, 10(172), 6.
- Reddy, P. M., James, E. K., & Ladha, J. K. (2002). CHAPTER 15 – Nitrogen Fixation in Rice. *Nitrogen Fixation at the Millennium*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/B978-044450965-9/50015-X>
- Rees, D. C., Tezcan, F. A., Haynes, C. A., Walton, M. Y., Andreade, S., Einsle, O., & Howard, J. B. (2005). Structural basis of biological nitrogen fixation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 363, 971–984.
- Ribeiro, C. W., Alloing, G., Mandon, K., & Frendo, P. (2015). Redox regulation of differentiation in symbiotic nitrogen fixation. *Biochimica et biophysica acta*, 1850(8), 1469–78. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2014.11.018>
- Rivero, R., & Garfias, M. (2006). Standar chemical exergy of elements updated. *Energy*, 31, 3310–3326.
- Sánchez-Lozano, J. M., & Bernal-Conesa, J. A. (2017). Environmental management of Natura 2000 network areas through the combination of Geographic Information Systems (GIS) with Multi-Criteria Decision Making (MCDM) methods. Case study in south-eastern Spain. *Land Use Policy*, 63, 86–97. <https://doi.org/10.1016/j.landusepol.2017.01.021>
- Shieh, J. H., & Fan, L. T. (1982). Estimation of energy (enthalpy) and exergy (availability) contents in structurally complicated materials. *Energy Sources*, 6(1–2), 1–46. <https://doi.org/10.1080/00908318208946020>

- Song, G., Shen, L., & Xiao, J. (2011). Estimating specific chemical exergy of biomass from basic analysis data. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(16), 9758–9766. <https://doi.org/10.1021/ie200534n>
- Song, G., Xiao, J., Zhao, H., & Shen, L. (2012). A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. *Energy*, 40(1), 164–173. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.016>
- Song GH, Shen LH, X. J. (2011). Estimating specific chemical exergy of biomass from basic analysis data. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 9758–66.
- Stein, L. Y., & Klotz, M. G. (2016). The nitrogen cycle. *Current Biology*, 26(3), R94–R98. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2015.12.021>
- Stepanov, V. S. (1995). Chemical energies and exergies of fuels. *Energy*, 20(3), 235–242. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(94\)00067-D](https://doi.org/10.1016/0360-5442(94)00067-D)
- Stokes, R. D. (2010). *Exergy modeling to compare engineered products to biological systems for sustainable design*. University of South Florida. Recuperado a partir de <http://scholarcommons.usf.edu/etd/1783>
- Szargut, J. (1989). Chemical exergies of the elements. *Applied Energy*, 32, 269–286.
- Szargut, J. (2011). Appendix 1. Standard Chemical Exergy. *Thermodynamics and the Destruction of Resources*, 1–8.
- Szargut, J., Morris, D. R., & Steward, F. R. (1988). *Energy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. New York: Hemisphere Publishing.
- Szargut, J., & Styrykska, T. (1964). Approximative evaluation of the exergy of fuels. *Brennst Waerme Kraft*, 16(589), 96.
- Tzanakakis, V. A., & Angelakis, A. N. (2011). Chemical exergy as a unified and objective indicator in the assessment and optimization of land treatment systems. *Ecological Modelling*, 222(17), 3082–3091. <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2011.06.019>
- U.S. Geological Survey. (2017). Mineral Commodity Summaries: Nitrogen (Fixed)-Ammonia. Recuperado a partir de <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nitrogen/mcs-2017-nitro.pdf>
- Valero-Capilla, A., & Valero-Capilla, A. (2014). *Thanatia: The Destiny Of The Earth's Mineral Resources-A Thermodynamic Cradle-to-cradle Assessment*. Singapur: World Scientific.
- Vojvodic, A., James, A., Studt, F., Abild-pedersen, F., Suvra, T., Bligaard, T., & Nørskov, J. K. (2014). Exploring the limits : A low-pressure , low-temperature Haber – Bosch process. *Chemical Physics Letters*, 598, 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.003>
- Vojvodic, A., Medford, A. J., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Khan, T. S., Bligaard, T., & Nørskov, J. K. (2014). Exploring the limits: A low-pressure, low-temperature Haber-Bosch process. *Chemical Physics Letters*, 598, 108–112.

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.003>FRONTIERSARTICLE

- Weast, R. C., Astle, W. J., & Beyer, W. H. (1986). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- Weidner, S., Pühler, A., & Küster, H. (2003). Genomics insights into symbiotic nitrogen fixation. *Current Opinion in Biotechnology*, 14(2), 200–205. [https://doi.org/10.1016/S0958-1669\(03\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0958-1669(03)00022-3)
- Whiting, K., Carmona, L. G., & Sousa, T. (2017). A review of the use of exergy to evaluate the sustainability of fossil fuels and non-fuel mineral depletion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76(March), 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.059>
- Witschi, H. (2000). Fritz Haber: December 9, 1868-January 29, 1934. *Toxicology*, 149(1), 3–15. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(00\)00227-4](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(00)00227-4)
- Woods, T. L., & Garrels, R. M. (1987). *Thermodynamic Values at Low Temperature for Natural Inorganic Materials: An Uncritical Summary*. New York: Oxford University Press.
- World Commission on Environment and Development, & Brundtland, G. H. (1987). *Report of the World Commission on Environment and Development: Our Common Future*. Oxford paperbacks (Vol. Report of). <https://doi.org/10.2307/2621529>
- Zhang, Y., Gao, X., Li, B., Zhang, H., Qi, B., & Wu, Y. (2015). An expeditious methodology for estimating the exergy of woody biomass by means of heating values. *Fuel*, 159, 712–719. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.102>
- Zhang, Y., Zhao, W., Li, B., Zhang, H., Jiang, B., & Ke, C. (2016). Two equations for estimating the exergy of woody biomass based on the exergy of ash. *Energy*, 106, 400–407. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.03.040>
- Zhao, Y., Bian, S. M., Zhou, H. N., & Huang, J. F. (2006). Diversity of nitrogenase systems in diazotrophs. *Journal of Integrative Plant Biology*, 48(7), 745–755. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7909.2006.00271.x>
- Zhong, Z., Lemke, R. L., & Nelson, L. M. (2009). Nitrous oxide emissions associated with nitrogen fixation by grain legumes. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(11), 2283–2291. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.08.009>
- Zhou, J., MaHinman, S., & Hinman, G. W. (1996). Ecological exergy analysis: A new method for ecological energetics research. *Ecological Modelling*, 84(1–3), 291–303. [https://doi.org/10.1016/0304-3800\(94\)00135-9](https://doi.org/10.1016/0304-3800(94)00135-9)