

USO ENERGÉTICO DE LA BIOMASA A TRAVÉS DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN

ENERGETIC USE OF BIOMASS THROUGH GASIFICATION

Jesika Peña*
Paula Martínez**
María Cortés***
Nicolás Chiriví****
Libardo Mendoza Geney*****

Recibido: 17 de julio de 2017

Aceptado: 22 de septiembre de 2017

Resumen

En este artículo se realiza una revisión bibliográfica sobre los procesos termoquímicos para la valorización energética de la biomasa, con especial atención en el proceso de gasificación. Este trabajo articula conceptos fundamentales y parámetros operacionales de la gasificación que definen la calidad y la cantidad de los biocombustibles gaseosos generados en el proceso. Se realiza una descripción de los procesos de caracterización de la biomasa para los procesos de gasificación y las condiciones óptimas de trabajo, especificando ventajas y desventajas de los agentes gasificantes. Posteriormente, se exponen las etapas de modelación del proceso y los tipos de gasificadores y catalizadores.

Palabras clave: procesos termoquímicos, gasificación, agente gasificante, catalizadores, biomasa, tipos de gasificador.

Abstract

In this article, a review about thermochemical processes for energy recovery of biomass is made with special attention to the gasification process. This work articulates fundamental concepts and operational parameters of the gasification that define the quality and quantity of gaseous biofuels generated in the process. A description of the procedures of characterization of biomass for gasification processes and the optimal working conditions is made, specifying the advantages and disadvantages of the gas-producing agents. Subsequently, the stages of the process and the types of gasifiers and catalysts are exhibited.

Keywords: thermochemical processes, gasification, gas-producing agent, catalysts, biomass, types of the gasifier.

* Estudiante Programa de Ingeniería Química. Investigador semillero de investigación Energías Alternativas, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. jesika.pena@estudiantes.uamerica.edu.co

** Estudiante Programa de Ingeniería Química. Investigador semillero de investigación Energías Alternativas, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. paula.martinez@estudiantes.uamerica.edu.co

*** Estudiante Programa de Ingeniería Química. Investigador semillero de investigación Energías Alternativas, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. maria.cortes@estudiantes.uamerica.edu.co

**** Estudiante Programa de Ingeniería Química. Investigador semillero de investigación Energías Alternativas, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. nicolas.chirivi@estudiantes.uamerica.edu.co

***** Ingeniero mecánico, magíster en Ingeniería Mecánica, doctor en Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Docente investigador, grupo de investigación en Energías Alternativas, Fundación Universidad de América, Bogotá, Colombia. ORCID:<http://orcid.org/0000-0003-1343-509X>. libardo.mendoza@profesores.uamerica.edu.co

INTRODUCCIÓN

El agotamiento de los combustibles fósiles y el cambio climático han impulsado el desarrollo de energías alternativas y fuentes de energía renovables que puedan satisfacer la demanda de energía mundial, y al mismo tiempo reducir la emisión de gases de efecto invernadero, frenar la contaminación y mantener estable la temperatura del planeta (Abnisa, Arami-Niya, Wan, Sahu y Noor, 2013). Una de las desventajas de las energías alternativas es su intermitencia (así, por ejemplo, el caso de la energía solar, hidroeléctrica o eólica), razón por lo que es necesario considerar otro tipo de opciones como la biomasa, la cual no presenta este problema por su alta diversidad y disponibilidad (Tran y Smith, 2017). La biomasa se puede definir como todo material orgánico biodegradable derivado de las plantas, animales o microorganismos (Basu, 2010). Esta definición también incluye productos, subproductos, residuos originados en actividades agrícolas, así como los desechos orgánicos no fósiles producidos por la industria y los residuos municipales (Basu, 2010).

La biomasa es la tercera fuente más importante que se utiliza para generar energía eléctrica y aplicaciones térmicas (Núñez, Contreras y Vargas, 2013). A nivel nacional existen diversas fuentes de biomasa que tienen un gran potencial de aprovechamiento energético, como los residuos forestales, agropecuarios, industriales y urbanos (Escalante, Orduz, Zapata, Cardona y Duarte, 2017). La biomasa puede considerarse como una mezcla de materiales orgánicos, tales como carbohidratos, grasas, proteínas y pequeñas cantidades de minerales como sodio, fósforo, hierro calcio, que además contiene carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre y cloro (Szyszlak-Bargłowicz et ál., 2012). La formación de la biomasa se da a partir de la conversión de CO_2 . Al respecto, hay que tener en cuenta que, si el CO_2 proviene de plantas, la biomasa debe tener ciertas condiciones para su óptimo crecimiento, como luz solar, dióxido de carbono y agua (Szyszlak-Bargłowicz et ál., 2012).

El potencial para la producción de biomasa en Colombia se basa principalmente en residuos agrícolas, entre los que se encuentran la cáscara de banano, la cascarilla de arroz y café, el bagazo de caña, los residuos del procesamiento de la palma de aceite y los desperdicios de animales (Razo, Saucedo, Astete-Miller, Hepp y Vildósola, 2007). Cada uno de estos materiales tiene características propias, motivo por lo que es necesario seleccionar la tecnología más adecuada para su aprovechamiento.

La conversión energética de la biomasa se puede realizar a través de procesos bioquímicos y termoquímicos. Entre de los procesos termoquímicos se encuentran la combustión, la licuefacción, la pirólisis y la gasificación (Caubet, Corte, Fahim y Traverse, 1982).

La *licuefacción* es un proceso de hidrogenación indirecta, en el que las moléculas complejas de celulosa y lignina se rompen, el oxígeno es retirado y se adicionan átomos de hidrógeno (Moragues y Rapallini, 2011). Para la licuefacción se requiere temperaturas bajas ($250\text{-}400^\circ\text{C}$), presiones altas ($5\text{-}20\text{ MPa}$), ausencia de oxígeno y catalizadores como carbonatos y metales (zinc, cobre, níquel) y catalizadores heterogéneos de níquel y rutenio (Machado, 2010). La biomasa lignocelulósica se calienta con vapor y monóxido de carbono para generar combustibles líquidos, como los bioaceites; en este proceso se produce principalmente metanol supercrítico, etanol y compuestos fenólicos como mezclas de gases. En la licuefacción no es necesario que la biomasa esté completamente seca. El bioaceite producido contiene menos oxígeno, ya que tiene menor cantidad de agua, por tanto tiene mayor poder calorífico. Una desventaja del proceso es la alta complejidad del diseño de los reactores y sistemas de alimentación, debido a la necesidad de utilizar condiciones altas de presión, lo que hace que el proceso sea poco rentable (Aysu y Durak, 2016).

La *pirólisis* es utilizada para la conversión de biomasa en subproductos con valor energético. Este proceso consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno (Machado, 2010). La pirólisis requiere de temperaturas de hasta 550°C , aunque puede realizarse en temperaturas aún más altas (esto depende de la biomasa tratada) (Urien, 2013). Durante el proceso de

pirólisis se generan productos sólidos o carbonizados, productos líquidos (bioaceites, alquitranes y agua) y una mezcla de gases compuesta principalmente por CO_2 , CO , H_2 y CH_4 . Entre los parámetros operacionales que influyen en la distribución de los productos se encuentran la velocidad de calentamiento, la temperatura final, la composición de la materia prima y la presión (Miandad et ál., 2017). La distribución de los productos generados depende de las condiciones operacionales usadas; hay que tener en cuenta que existen diferentes tipos de pirólisis: carbonización, convencional, rápida, *flash* (líquidos y gas), ultrarrápida, al vacío, hidropirólisis, metano pirólisis (Urien, 2013).

La *combustión* es un proceso termoquímico utilizado para la producción de calor, que consiste en una reacción química en la que se oxida un combustible y se libera una gran cantidad de energía en forma de calor (reacción exotérmica). Dependiendo de la cantidad de oxígeno que se presente en el proceso, la combustión puede ser completa, cuando la cantidad de aire es suficiente para oxidar todos los elementos orgánicos que componen el combustible para producir principalmente CO_2 y H_2O , o incompleta, cuando la concentración de aire es insuficiente para la oxidación del combustible y generar CO (Miguez, s. f.). El proceso necesita de ciertas condiciones de concentración del oxígeno, temperatura y presión, que dependen del calor generado en la reacción y de los componentes de la biomasa proporcionada, como densidad, granulometría, contenido de humedad y bajos contenidos de azufre, cloro y flúor (Moreno-Contreras, Serrano-Rico y Palacios-Restrepo, 2009). El proceso es considerado como un foco de estudio multidisciplinario debido a las ciencias básicas que lo soportan (termodinámica, cinética química, mecánica de fluidos, transferencia de calor y masa), así como un proceso complejo debido a que la biomasa debe pirolizarse y posteriormente ser sometida a una combustión parcial antes de alcanzar la combustión completa (Miguez, s. f.).

La *gasificación* consiste en la conversión de biomasa mediante su descomposición térmica a través de reacciones parciales de oxidación usando un agente gasificante y elevadas temperaturas (700-900 °C), con el fin de obtener un gas de síntesis con un poder calorífico considerable (Romero, 2010). Dependiendo de los requerimientos de conversión final de la materia prima, se pueden utilizar diferentes rangos de temperaturas y presiones, además de diferentes tipos de agentes gasificantes, como aire, oxígeno, vapor, hidrógeno o dióxido de carbono. Las ventajas de las tecnologías de gasificación son: i) la obtención de un gas combustible que se puede utilizar en diversas aplicaciones y equipos (motores de combustión interna y turbinas de gas) y ii) el potencial de aprovechamiento de los subproductos, como el biochar o carbón activado generado. Por su parte, las desventajas de este proceso son: i) el calentamiento a altas temperaturas hace que sea necesario una alta inversión de energía y ii) el agua de desecho se debe tratar para eliminar alquitranes, residuos del proceso y otros contaminantes (Romero, 2010).

El objetivo de este artículo es llevar a cabo una revisión bibliográfica del proceso de gasificación para el uso energético de biomasa residual. Se presenta la descripción de las condiciones operacionales más influyentes durante la gasificación, los subprocesos y su influencia en la calidad del gas, los tipos de reactores que se utilizan identificando sus ventajas y desventajas y los parámetros para determinar la calidad del gas en función de las aplicaciones energéticas en equipos de combustión, tales como motores de combustión interna, calderas y turbinas.

GASIFICACIÓN

Definición

Proceso termoquímico para la conversión de la biomasa (a partir de su oxidación parcial) en un gas combustible que puede ser utilizado en motores de combustión interna y turbinas de gas. Este proceso tiene como principales parámetros: temperatura (700-900 °C), presión (hasta 2.5 MPa),

agente gasificante (aire, vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono), tipo de gasificador y propiedades fisicoquímicas de la biomasa (McKendry, 2002b). El gas de síntesis producido en este proceso está formado principalmente por hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y agua (Uribe-Soto, Portha, Commenge y Falk, 2017). Este gas tiene un poder calorífico bajo de aproximadamente 4-6 MJ/Nm³ (McKendry, 2002b).

Caracterización de biomasa

Las características de la biomasa dependen del clima, las características intrínsecas y la naturaleza de la biomasa; particularidades que tienen influencia directa sobre el comportamiento de dicho material durante el proceso de gasificación (McKendry, 2002c). Las propiedades fisicoquímicas de mayor influencia sobre el proceso de gasificación y que deben determinarse son: análisis próximo, análisis elemental, estructura celular y poder calorífico.

Análisis próximo

Estimación de humedad, cenizas y material volátil. La humedad de la biomasa debe estar preferiblemente entre 10 y 20 % para los procesos termoquímicos, es decir, parcialmente seca para evitar un mayor gasto de energía antes de ingresarla al gasificador (McKendry, 2002a). El material volátil permite estimar el porcentaje de material orgánico que puede reaccionar durante el proceso termoquímico. La cantidad de cenizas representa el material inorgánico de la biomasa que no reacciona.

Análisis elemental

Cantidad de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presente en el material orgánico de la biomasa.

Estructura celular

Cantidad de celulosa, hemicelulosa y lignina que contiene la biomasa. A partir del conocimiento de la composición de la estructura celular de la biomasa se puede viabilizar un tipo de conversión energética.

Poder calorífico

Se puede definir como la densidad energética de la biomasa. El poder calorífico es medido usualmente en términos de cantidad de energía por unidad de masa o volumen (McKendry, 2002a).

Agente gasificante

La eficiencia de conversión de la materia prima en el proceso de gasificación está fuertemente ligada a la presencia de un agente gasificante, ya que dependiendo de la cantidad y el tipo de compuesto empleado como oxidante, el proceso presenta un rendimiento determinado (Basu, 2010).

El uso de agentes gasificantes tiene el propósito de promover reacciones de descomposición del sólido carbonoso o carbonizado y de los hidrocarburos más pesados generados en el proceso de pirólisis para la producción de compuestos más simples (como CO y H₂). Los agentes de gasificación más comunes son: aire, oxígeno, vapor de agua, hidrógeno, dióxido de carbono o una combinación de estos (Basu, 2010).

El poder calorífico del gas producido depende de la cantidad y naturaleza del agente gasificante. El oxígeno es empleado normalmente en reacciones de combustión y es suministrado en forma pura o como vapor de agua o aire. Cuando se utilizan bajas concentraciones de oxígeno se

produce principalmente CO, y cuando se usan mayores concentraciones de oxígeno se produce CO₂ como resultado de la oxidación completa de la materia prima. Al usar vapor de agua, el producto gaseoso contendrá más concentración de hidrógeno por unidad de carbono; incluso, aquí ocurren reacciones intermedias que dan paso a la formación de CO y H₂, lo que acelera los procesos de gasificación de carbón sólido. Cuando se utiliza aire, el gas producido sufre una dilución debido a la cantidad de nitrógeno añadido y el poder calorífico del gas disminuye notablemente (Basu, 2010).

Proceso de gasificación

Durante el proceso de gasificación pueden ocurrir los siguientes procesos: secado, pirólisis, gasificación de carbonizado y combustión.

Secado

En este proceso se emplea energía para evaporar el agua contenida dentro de una masa específica de biomasa; energía que depende del tipo de biomasa usada y de la humedad inicial que presenta. La energía proviene de algunas reacciones exotérmicas que ocurren dentro del gasificador; sin embargo, esta energía no es recuperable (Basu, 2010), es por esto que al emplear altas cantidades de biomasa es necesario realizar un buen precalentamiento antes de alimentar la biomasa al gasificador para eliminar la mayor cantidad de agua antes del proceso de gasificación. Para la producción de un gas con un alto poder calorífico se deben utilizar biomásas secas con un contenido de 10-20 % de agua en el sistema de gasificación (Basu, 2010).

Pirólisis

Para el proceso de pirólisis no se agrega ningún agente oxidante externo. Durante este proceso se generan los productos sólidos o carbonizado y una fase volátil compuesta por hidrocarburos de alto peso molecular y gases no condensables. En una pirólisis lenta, con bajas tasas de calentamiento, se produce principalmente carbonizado, mientras que cuando se incrementa la tasa de calentamiento ocurre la pirólisis rápida, que promueve principalmente la producción de hidrocarburos líquidos (Basu, 2010).

La pirólisis, que corresponde al proceso que antecede a la gasificación, consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de agentes de oxidación, aire, gas o algún medio de gasificación (Basu, 2010).

Un producto importante generado en el proceso de pirólisis son los hidrocarburos de alto peso molecular (llamados alquitranes), los que representan un inconveniente técnico cuando se encuentran en la fase gaseosa que se genera durante el proceso de gasificación (Basu, 2010).

Reacciones de gasificación

Después de la pirólisis se desarrolla una serie de reacciones químicas entre los hidrocarburos en el combustible (metano), el vapor, el dióxido de carbono, el oxígeno y el hidrógeno dentro de reactor (ver tabla 1) (Basu, 2010). El carbonizado formado mediante el proceso de pirólisis no es completamente puro, puesto que puede contener residuos de carbón, compuestos de hidrógeno y oxígeno. El carbonizado de la biomasa tiene una estructura porosa y es mucho más reactivo que el coque, debido a que el tamaño de los poros es mucho más grande en comparación con este último (Basu, 2010).

Tabla 1. Reacciones típicas de gasificación a 25 °C

Tipo de reacción	Reacción
Reacciones de carbono	
R1 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ kJ/mol}$
R2 (agua-gas o vapor)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ kJ/mol}$
R3 (hidrogasificación)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74.8 \text{ kJ/mol}$
R4	$C + 0.5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de oxidación	
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ kJ/mol}$
R6	$CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ kJ/mol}$
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ kJ/mol}$
R8	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ kJ/mol}$
Reacción de desplazamiento	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$
Reacciones de metanación	
R10	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ kJ/mol}$
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ kJ/mol}$
R14	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ kJ/mol}$
Reacciones reformado a vapor	
R12	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ kJ/mol}$
R13	$CH_4 + 0.5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \text{ kJ/mol}$

Fuente: Basu (2010).

La gasificación de carbonizado en dióxido de carbono (CO_2) es conocida como modelo de Boudouard; este proceso se lleva a cabo en tres etapas. En la primera, el CO_2 se disocia en un sitio activo libre del carbono para formar monóxido de carbono (CO) y un complejo carbono-oxígeno. Esta reacción es reversible y forma CO_2 y carbono activo en la segunda etapa. En la tercera etapa, el complejo C-O produce una molécula de CO (Basu, 2010).

La gasificación de carbonizado en vapor (R2) es de gran importancia, ya que involucra la disociación de agua en el sitio activo del carbono, lo que libera hidrógeno y forma un complejo carbono-oxígeno que en etapas posteriores hace un nuevo sitio activo y una molécula de CO (Basu, 2010).

Las reacciones de desplazamiento (R9) incrementan la cantidad de hidrógeno del producto de la gasificación. Esta es una reacción exotérmica involucrada en la producción de gas de síntesis en la parte inferior de un gasificador, donde la relación de hidrógeno y monóxido de carbono en el gas es crítica (Basu, 2010).

La reacción de hidrogasificación (R3) implica la gasificación de carbonizado en un medio de hidrógeno que lleva a la producción de metano. Esta reacción es de interés cuando se quiere la producción de gas de síntesis (Basu, 2010).

La mayoría de las reacciones de gasificación de carbonizado son endotérmicas; pero es necesario una combustión en el gasificador (R5) y una producción de gas combustible CO (R4) para proporcionar el calor necesario para el calentamiento, secado y pirólisis (Basu, 2010).

Combustión

Por lo general, las reacciones de gasificación son de carácter endotérmico, por lo que se requiere un suministro de energía externo. El proceso de combustión proporciona la energía para que los procesos de secado, pirólisis y gasificación ocurran (Basu, 2010). El proceso de combustión consiste en la oxidación de los productos volátiles generados en el proceso de pirólisis.

La velocidad de reacción del carbonizado está ligada a la reactividad y al potencial de reacción del medio gasificante empleado, en lo que se observa mejores rendimientos con el oxígeno como agente gasificante. Las reacciones de combustión son generalmente más rápidas que las reacciones de gasificación en condiciones similares.

Usualmente, las reacciones de gasificación y combustión dentro del reactor ocurren a temperaturas de aproximadamente 900 °C (Basu, 2010). La velocidad de reacción de la combustión es mayor que la cinética de las reacciones de gasificación, debido a la resistencia presentada por el efecto del tamaño de grano, razón por la cual las partículas de carbón más finas tienen una velocidad de reacción mucho más alta durante la gasificación (Basu, 2010).

TIPOS DE GASIFICADORES

Gasificador de lecho fijo

Este tipo de gasificador opera a temperaturas cercanas a 1000 °C. El gasificador de lecho fijo se clasifica según la dirección de flujo de aire: corrientes ascendentes, descendentes y flujo cruzado (ver figura 1) (McKendry, 2002c).

En los gasificadores de corriente ascendente, la biomasa es introducida por la parte superior, mientras que el aire es introducido por la parte inferior. Después de producirse las reacciones de gasificación, el producto generado, es decir, el gas de síntesis, es evacuado por la parte superior mientras se van depositando las cenizas en la parte inferior (McKendry, 2002c). Este gasificador tiene una eficiencia energética alta, pero implica una gran desventaja en cuanto al contenido de alquitranes. La configuración de este reactor no permite la presencia de reacciones secundarias de fase volátil (que reducen el contenido de alquitranes) por no atravesar la zona de alta temperatura del reactor (McKendry, 2002c).

En los gasificadores descendentes el aire y la alimentación tienen una misma dirección de entrada. En este tipo de reactor, el gas de síntesis sale del gasificador después de pasar por la zona de alta temperatura, lo que contribuye a aumentar la presencia de reacciones de craqueo (que permiten la reducción de alquitranes); sin embargo, la eficiencia energética global se reduce (McKendry, 2002c).

Por otro lado, los gasificadores de flujo cruzado tienen una alimentación de biomasa que se traslada hacia abajo, en tanto que el aire ingresa desde un lado y el gas de síntesis es evacuado por el lado opuesto con una temperatura aproximada de 800-900 °C. Las cenizas se retiran por la parte inferior. Este tipo de gasificador tiene una eficiencia energética baja y un alto contenido de alquitrán (McKendry, 2002c).

Los gasificadores de lecho fijo, aunque presentan un diseño simple, producen un gas de combustión con altos contenidos de alquitrán: “La composición de gas producto es típicamente 40-50 % N₂, 15-20 % H₂, 10-15 % CO, 10-15 % CO₂ y 3-5 % CH₄, con un CV neto de 4-6 MJ / Nm³” (McKendry, 2002c, p. 58).

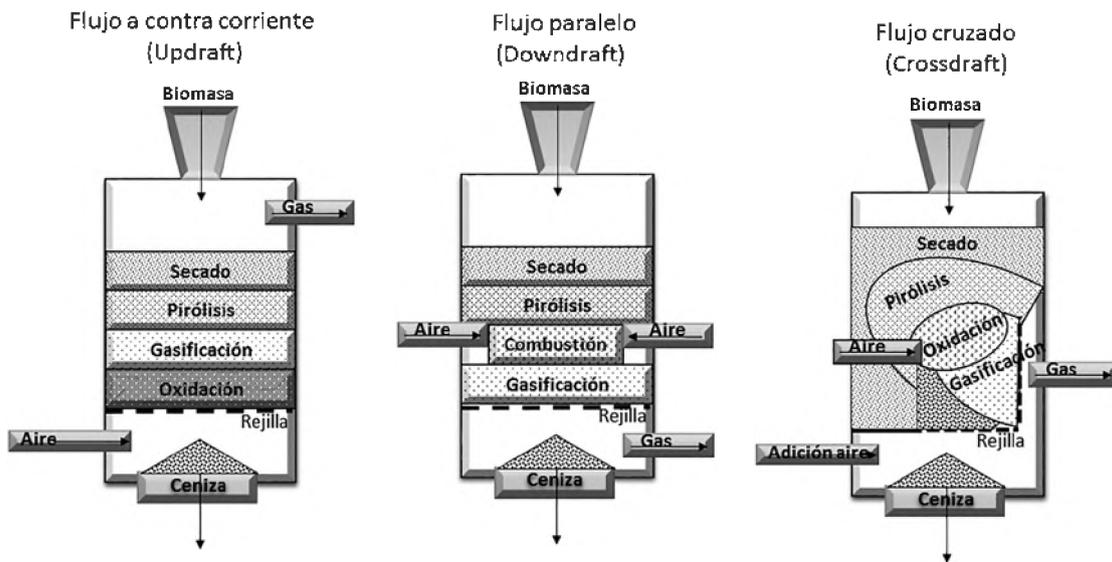


Figura 1. Tipos de gasificadores de lecho fijo

Gasificadores de lecho fluidizado

Este tipo de gasificadores presentan una temperatura uniforme, lo que es una ventaja sobre los gasificadores mencionados anteriormente. Esto se logra gracias a que utilizan un lecho con tamaños de grano fino en el que se introduce el agente gasificante para lograr la fluidización de la materia prima y de este modo asegurar la mezcla entre la materia prima y los gases de combustión. Este tipo de reactores se pueden clasificar en reactores de lecho fluidizado circulante y lecho burbujeante (ver figura 2) (McKendry, 2002c).

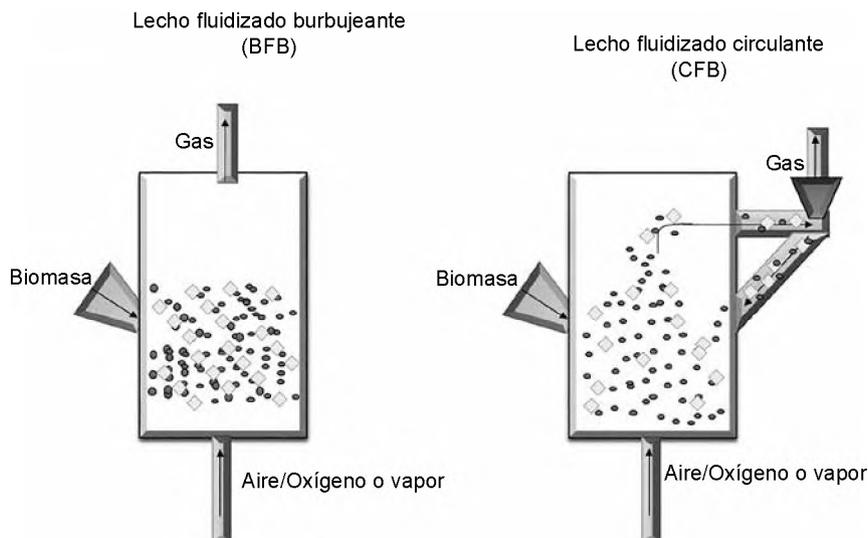


Figura 2. Tipos de gasificadores de lecho fluidizado

Los gasificadores de lecho fluidizado circulante tiene alta capacidad de procesamiento de materias primas y son usados en diversas aplicaciones, en las que se incluye la industria papelera para

la gasificación de cortezas y residuos forestales. En este caso, la materia prima circula entre el ciclón y el lecho, donde ocurren las reacciones de gasificación. Este tipo de gasificador permite la operación a presiones altas, lo que representa una ventaja para la utilización del gas de síntesis en aplicaciones finales (motores de combustión interna y turbinas a gas) (McKendry, 2002c).

Los gasificadores de lecho burbujeante son recipientes en los que el agente gasificante entra por la parte inferior del lecho de materia prima y forma burbujas. Este tipo de reactores trabaja con temperaturas de lecho de 700-900 °C, lo que mantiene controlado la relación de agente gasificante/biomasa. En este proceso se obtiene un producto de gas con baja cantidad de alquitrán, generalmente $<1-3 \text{ g/Nm}^3$ (McKendry, 2002c).

Gasificadores de flujo de arrastre

En este tipo de gasificadores se requiere de mayor cantidad de energía, ya que trabaja a mayores temperaturas, lo que permite incrementar las reacciones de craqueo de la fase volátil y reducir la cantidad de alquitranes presentes en el gas producido (ver figura 3) (Andersson, Skov-Skjøth y Højlund, 2017).

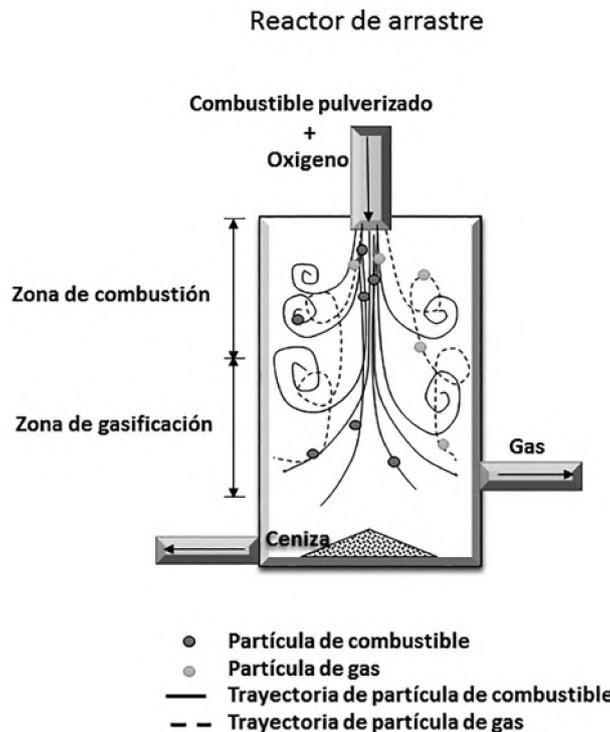


Figura 3. Gasificador de flujo de arrastre.

Los gasificadores de flujo de arrastre son cilindros con dos entradas en la parte superior por donde entran el combustible y el agente gasificante. Estos gasificadores pueden ser de flujo coaxial y flujo opuesto (Basu, 2010).

CONTAMINANTES GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis generado en el proceso de gasificación presenta contaminantes que impiden su uso directo en aplicaciones finales, como material particulado, hidrocarburos condensables

(alquitranes), compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno, cloruro de hidrógeno, metales alcalinos como potasio y sodio (Woolcock y Brown, 2013).

Alquitranes

Los alquitranes son una mezcla compleja de hidrocarburos condensables producidos durante el proceso de pirólisis, que forman parte de la fase volátil generada en el proceso de gasificación junto con el gas de síntesis. Generalmente se agrupan en alquitranes primarios (derivados de celulosa, hemicelulosa y lignina), secundarios (compuestos fenólicos y olefinas), terciarios (productos terciarios de alquilo) y cuaternarios (productos terciarios condensados) (Gustafsson, Strand y Sanati, 2007). La presencia de alquitranes en los gases generados en el proceso de gasificación representa un inconveniente para garantizar la calidad y el desempeño del gas como combustible. Es de suma importancia evaluar la formación de alquitranes en la fase volátil, ya que pueden ser indeseables, principalmente porque están constituidos por una variedad de sustancias que son consideradas tóxicas y cancerígenas. Su posible utilización como combustible se ve limitada por su tendencia a depositarse y producir un alto nivel de corrosión en equipos de disposición final, como turbinas, motores, etc. Existen tres métodos de adecuación del gas de síntesis para la eliminación de alquitranes: primarios (*self-modification*), físicos (métodos secos, métodos húmedos) y químicos (craqueo térmico, craqueo catalítico).

Los métodos primarios (*self-modification*) son modificaciones que afectan directamente las condiciones del proceso o la configuración del gasificador. Las principales variables del proceso de gasificación que afectan la concentración de alquitranes son: temperatura, presión, concentración y tipo de agente gasificante (Paasen y Kiel, 2004; Singh, Hernández-Pacheco, Hutton y Patel, 2004; Knight, 2000). Este método de eliminación primaria presenta una ventaja con respecto a los demás debido a que no es necesario implementar un equipo adicional, lo que se ve reflejado de manera positiva en los costos de inversión. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que es necesaria la implementación de equipos subsecuentes que permitan la reducción de alquitranes de forma satisfactoria.

Por otro lado, dentro de los métodos físicos, el método en seco se usa antes o después del enfriamiento del gas (maneja temperaturas de 200-500 °C). En este método se requieren equipos como ciclones, separadores de partículas rotativos, precipitadores electrostáticos, filtros de mangas, filtros cerámicos y lechos de adsorbentes de arena o carbones activados (Anis y Zainal, 2011). El método en húmedo se usa únicamente después del enfriamiento del gas (temperaturas de 20 °C-60 °C); esta técnica puede emplear torres de pulverización, torres de lavado acuosas con o sin relleno, lavadores Venturi, precipitadores electrostáticos húmedos o torres de lavado orgánico (Anis y Zainal, 2011).

Los métodos químicos para la reducción de alquitranes incluyen las reacciones de craqueo térmico y catalítico. Los procesos de craqueo consisten en reacciones en las que las moléculas orgánicas complejas o hidrocarburos pesados se descomponen en moléculas más simples por la ruptura de los enlaces carbono-carbono. Con este tipo de reacciones se obtienen gases livianos permanentes a partir de los hidrocarburos condensables (alquitranes) generados durante la gasificación de biomasa. El craqueo térmico ocurre en un rango de temperatura de 700-1250 °C, lo que causa el fraccionamiento de alquitranes (Anis y Zainal, 2011). Este método tiene un mayor nivel de conversión a productos de alto valor y demanda; sin embargo, se necesita un mayor incremento de energía. El craqueo catalítico ocurre en presencia de un catalizador y se presenta a menores temperaturas. Estos catalizadores pueden ser de origen mineral o sintético (ver figura 4) (El-Rub, Bramer y Brem, 2004).

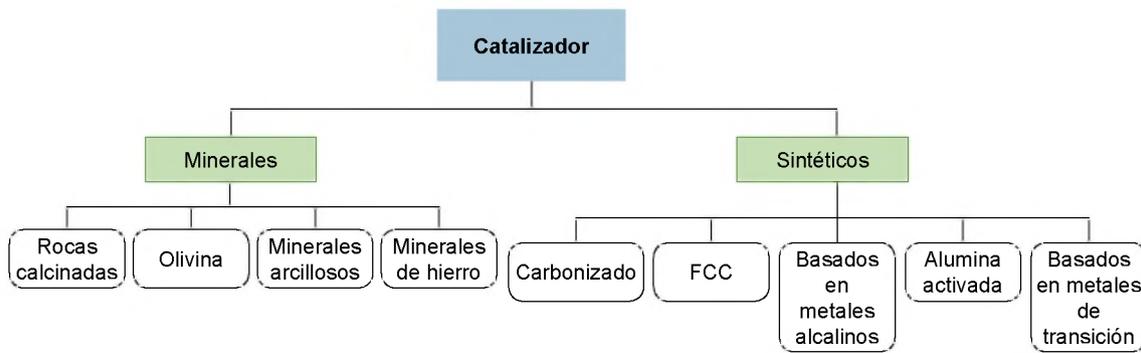


Figura 4. Tipos de catalizadores (El-Rub, Bramer y Brem, 2004).

Compuestos nitrogenados

Este tipo de contaminantes son principalmente amoníaco y pequeñas cantidades de cianuro de hidrógeno, productos formados en reacciones primarias y secundarias de la biomasa, respectivamente. Las cantidades de estos depende de las condiciones del proceso y las propiedades físicas de las partículas (Hansson, Samuelsson, Tullin y Amand, 2014). Las turbinas de gas requieren una cantidad menor de 0.05 mL/L para evitar emisiones de óxido de nitrógeno; por otro lado, contenidos inferiores a 0.05 $\mu\text{L/L}$ pueden causar envenenamiento de algunos catalizadores que son usados en el proceso para la producción de gas de síntesis (Zhou, Masutani, Ishimura, Turn y Kinoshita 1997).

Para la eliminación de la fracción de compuestos nitrogenados es necesaria la descomposición térmica del amoníaco, que ocurre a altas temperaturas (700-900 °C) para que disminuya su cantidad en el gas de síntesis generado. Cuando no se logra disminuir estos compuestos, para alcanzar los contenidos requeridos en las diferentes aplicaciones se debe realizar una oxidación catalítica selectiva o descomposición catalítica térmica (Torres, Pansare y Goodwin, 2007).

Los catalizadores que han mostrado reducir las cantidades de NH_3 de forma eficiente son dolomitas, níquel y catalizadores a base de hierro, y otros de bajo costo (Ru, W y aleaciones de los mismos), así como nitruros, oxinitruros y carburos (Torres et ál., 2007).

Por otro lado, la limpieza de gas frío se realiza principalmente mediante la absorción de agua, gracias a que el amoníaco es muy soluble en esta; además, la condensación del vapor de agua que tiene el gas de síntesis puede eliminar los compuestos nitrogenados cuando se condensa (Pröll, Siefert, Friedl y Hofbauer, 2005).

Material particulado

El material particulado hace referencia a las cantidades de material sólido que se pueden encontrar en pequeñas proporciones dentro del sistema y que pueden intervenir en la eficiencia del proceso. La eliminación de material particulado se realiza con el fin de evitar problemas de corrosión y erosión. Para el correcto uso del gas de síntesis producido en los procesos de gasificación se deben realizar procesos de eliminación de partículas en hasta un 99 % de efectividad, incluso es necesario la eliminación de partículas en procesos de combustión (Atimtay, 2001).

El material particulado que se desprende de los procesos de gasificación puede variar tanto en cantidad como en composición, lo que depende de la materia prima empleada y de las condiciones del proceso (Hoffmann y Stein, 2008). Las partículas producidas son en su mayoría residuos de carbono sólido; aunque, de acuerdo a lo empleado en el proceso, también se pueden encontrar

partículas de los materiales del lecho o catalizadores (Szemmelveisz, Szucs, Palotás, Winkler y Eddings, 2008).

Las partículas pueden ser clasificadas de acuerdo a su diámetro aerodinámico, de este modo se busca eliminar las partículas con tamaños inferiores a $5\mu\text{m}$ y por debajo de 30 mg por metro cúbico. La eliminación de partículas a altas temperaturas es uno de los mejores métodos de limpieza aplicados a nivel comercial. La mayoría de los procesos de eliminación se basan en principios físicos, como la separación inercial, interacción electrostática y la filtración con barrera (Higman y van der Burgt, 2008).

Cloro

El cloro se encuentra como ácido clorhídrico (HCl). Este ácido se forma debido a la vaporización de sales de metales alcalinos, que reaccionan con vapor de agua para formar haluros (Seville, 1997). Por otro lado, cuando el HCl se mezcla con otras especies contaminantes, se pueden formar compuestos como cloruro de amonio y cloruro de sodio, que pueden causar depósitos que se condensan en las tuberías y envenenan los catalizadores usados para síntesis (Woolcock y Brown, 2013).

La biomasa tiene cloro, por tal razón se puede presentar la formación de cloruros y por ende es necesario eliminar este contaminante del gas de síntesis para posteriores aplicaciones. Esto se puede realizar mediante gas frío y gas caliente (Dou, Chen, Gao y Sha, 2006).

Al realizar adsorción se elimina en HCl mediante temperaturas elevadas (entre $500\text{-}550^\circ\text{C}$), permitiendo que este quede en una superficie sólida (Dou et ál., 2001). Para la limpieza con gases calientes usualmente se emplea el carbón activado, la alúmina y los óxidos alcalinos, generalmente en lechos fijos (Dou, Pan, Ren, Chen, Hwang y Yu, 2007); además, se usan fuentes naturales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y sus formas calcinadas (Seville, 1997).

El lavado húmedo también es usado para la eliminación de HCl y partículas sólidas de cloruro de amonio, ya que así se puede absorber estas dos formas de contaminantes y aumentar la eficiencia de estos procesos con la adición de carbonato de sodio al agua (Kohl AL, Nielsen R, 1997). La limpieza del gas de síntesis también se puede realizar mediante la deposición de sales de cloruro de amonio y la absorción de vapor de HCl (Kohl AL, Nielsen R, 1997).

Azufre

Los contaminantes de azufre se generan principalmente como sulfuro de hidrógeno. Estos pueden estar presentes en una proporción de $0.1\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ a más de $30\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, dependiendo la cantidad de azufre en la biomasa que se procesa (Gupta, Turco, Portzer y Cicero, 2001). Cabe resaltar que estos están presentes según el tipo de biomasa que se procese (Stevens, 2001).

Los compuestos de azufre pueden generar inconvenientes debido a que, si el gas de síntesis se quema, aun teniendo este tipo de contaminantes, estos se oxidan a dióxido de azufre y se presenta la corrosión de las superficies metálicas, además de envenenar los catalizadores que son utilizados para mejorar la calidad del gas de síntesis (Dou, Zhang, Gao, Shen y Sha, 2002). Es por esto que existen diversas tecnologías de limpieza del gas de síntesis para disminuir este tipo de contaminantes (limpieza de gas caliente, por ejemplo); también incluyen procesos secos, como líquidos con temperaturas que van desde menos de cero a varios cientos de grados Celsius. Se cuenta también con proceso de eliminación física y química, en los que se obtiene de subproducto azufre elemental o ácido sulfúrico (Lovell, Dylewski y Peterson, 1981).

Compuestos alcalinos

Los compuestos alcalinos representan el origen del ensuciamiento y corrosión sustancial de los equipos, lo que disminuye la eficiencia de procesos posteriores (Dayton, French y Milne, 1995)

Los compuestos alcalinos más frecuentes de encontrar dentro de los residuos del proceso son potasio y sodio y algunos alcalinotérreos como el calcio. Estos compuestos permiten la formación de sales, que logran evaporarse fácilmente y reaccionan con el vapor de agua generado ácidos fuertes que afectan la estructura de los reactores (Turn, Kinoshita, Ishimura y Zhou, 1998).

CONCLUSIONES

Se realizó una revisión bibliográfica de los diferentes aspectos relacionados con el proceso de gasificación de biomasa; proceso que consiste en la transformación de biomasa por medio de una combustión incompleta en gas de síntesis, que puede ser utilizado en aplicaciones para la producción de energía mecánica y eléctrica. Este análisis incluyó la identificación de las diferentes tecnologías y tipos de gasificadores, resaltando la influencia de los diferentes parámetros de operación del proceso sobre la cantidad y calidad del gas de síntesis generado. También se realizó una revisión de los contaminantes de gas de síntesis, como alquitranes, material particulado, compuestos nitrogenados, azufre, compuestos alcalinos y cloro, además de la forma en que estos pueden ser eliminados para sus posteriores aplicaciones.

Adicionalmente, se hizo un análisis general de los procesos alternos a la gasificación, en el que se describieron sus principales especificaciones, funciones, tipos de biomasa y productos obtenidos. Posteriormente, se describió los principales reactores empleados para la gasificación, sus capacidades y diferencias, esto con el fin de dar una idea general del proceso y de las variantes que pueden afectar la eficiencia de cada gasificador. Se explicaron los pasos que se realizan en el proceso de gasificación, especificando los hechos que suceden en cada una de las etapas del proceso y desglosando las actividades que tienen lugar durante la reacción, para dar así una aproximación de las condiciones requeridas y de la continuidad del proceso. También se estudiaron las reacciones químicas implicadas en el proceso de transformación para mostrar la operatividad de los reactores empleados y entender las condiciones y especificaciones de trabajo necesarias para el desarrollo de este tipo de reacciones.

Como complemento, el artículo trató sobre los subproductos y desechos que pueden producirse durante las reacciones de gasificación, además de su naturaleza química, su composición y las propiedades que desempeñan un rol importante a la hora de minimizar su producción. También se describieron algunos métodos para mitigar la presencia de este tipo de componentes dentro de los procesos y de acuerdo a las necesidades de trabajo del gasificador.

REFERENCIAS

- Abnisa, F., Arami-Niya, A., Wan, W., Sahu, J. y Noor, I. (2013). Utilization of oil palm tree residues to produce bio-oil and bio-char via pyrolysis. *Energy Conversion and Management*, 76, 1073-1082.
- Atimtay AT. (2001). Cleaner energy production with integrated gasification combined cycle systems and use of metal oxide sorbents for H₂S cleanup from coal gas. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2(4):197-208
- Jensen, A., y Webb, C. (1995). Treatment of H₂S-containing gases: a review of microbiological alternatives. *Enzyme Microb. Technol.*, 17(1), 2-10

- Andersson, K., Skov-Skjøth, M., y Højlund, P. (2017). Industrial-scale gas conditioning including topsoe tar reforming and purification downstream biomass gasifiers: An overview and recent examples. *Fuel*, 203, 1026-1030.
- Anis, S., y Zainal, Z. (2011). Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2355-2377.
- Aysu, T., y Durak, H. (2016). Bio-oil production via catalytic supercritical liquefaction of syrian mesquite (*Prosopis farcta*). *The Journal of Supercritical Fluids*, 109, 26-34.
- Basu, P. (2010). Gasification theory and modeling of gasifiers. En *Biomass gasification and pyrolysis* (pp. 117-165). Boston, EE. UU.: Academic Press.
- Dayton, D., French, R., y Milne, T. (1995). Direct observation of alkali vapor release during biomass combustion and gasification. 1. Application of molecular beam/mass spectrometry to switchgrass combustion. *Energy and Fuel*, 9(5), 855-865.
- Escalante, H., Orduz, J., Zapata, H., Cardona, M., y Duarte, M. (2017). *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. Recuperado de <http://www.si3ea.gov.co/Home/Biomasa/tabid/76/language/es-CO/Default.aspx>
- Boudart M, y Djega-Mariadassou G. (1984). *Kinetics of heterogeneous catalytic reactions* (vol. XVIII). Princeton: Princeton University Press.
- Caubet, S., Corte, P., Fahim, C., y Traverse, J. (1982). Thermochemical conversion of biomass: Gasification by flash pyrolysis study. *Solar Energy*, 29(6), 565-572.
- González, C. (2017). Colombia cumple las metas del IPSE para energías renovables. Recuperado de <http://twenergy.com/co/a/colombia-cumple-las-metas-del-ipse-para-energias-renovables-2507>
- Dou, B., Zhang, M., Gao, J., Shen, W., y Sha, X. (2002). Eliminación a alta temperatura de NH₃, azufre orgánico, HCl y componente de alquitrán de gas derivado del carbón. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41(17), 4195-4200.
- Dou, B., Chen, B., Gao, J., y Sha X. (2006). HCl removal and chlorine distribution in the mass transfer zone of a fixed-bed reactor at high temperature. *Energy Fuel*, 20(3), 959-963.
- Dou, B., Gao, J., y Sha, X. (2001). A study on the reaction kinetics of HCl removal from high-temperature coal gas. *Fuel Processing Technology*, 72(1), 23-33.
- Dou B., Pan, W., Ren, J., Chen, B., Hwang, J., y Yu, T. (2007). Single and combined removal of HCl and alkali metal vapor from high-temperature gas by solid sorbents. *Energy Fuel*, 21(2), 1019-1023
- El-Rub, A., Bramer, E., y Brem, G. (2004). Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(22), 6911-6919.
- Gupta, R., Turco, B., Portzer, J., y Cicero, D. (2001). *Desulfuración de gas de síntesis en un reactor de transporte*. *Environ. Progr*, 20(3), 187-195.
- Gustafsson, E., Strand, M., y M. Sanati, M. (2007). Physical and Chemical characterization of aerosol particles formed during the thermochemical conversion of wood pellets using a bubbling fluidized bed gasifier. *Energy Fuel*, 21(6), 3660-3667.

- Hansson, K., Samuelsson, J., Tullin, C., y Amand, L. (2004). Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. *Combust Flame*, 137(3), 265-277
- Higman, C., y van der Burgt, M. (2008). Gasification (2ª ed., vol. XVI). Amsterdam-Boston: Gulf Professional Pub.-Elsevier Science.
- Hoffmann, A., y Stein, L. (2008). *Gas cyclones and swirl tubes: principles, design, and operation* (2a ed., vol. XXVI). Berlin: Springer.
- Szemmelweis, K., Szucs, I., Palotás, A., Winkler, L., Eddings, E. (2009) Examination of the combustion conditions of herbaceous biomass. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 839-847.
- Knight, R. (2000). Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 18(1), 67-77.
- Kohl, A., y Nielsen, R. (1997). *Gas purification* (5ª ed., vol. VIII). Houston: Gulf Publishing.
- Kostrin H. (1980). Direct formation of pyrolysis oil from biomass. En *Proceedings specialists workshop on fast pyrolysis of biomass* (pp. 79-104). Copper Mountain, EE. UU.: Solar Energy Research
- Korens, N., Simbeck D., y Wilhelm D. (2002). *Process screening analysis of alternative gas treating sulfur removal for gasification* (Task Order n.º 739656-00100). EE. UU.: Department of Energy National Energy Technology Laboratory Pittsburgh.
- Machado, C. (2010). *Situación de los biocombustibles de 2a y 3a generación en América Latina y Caribe*. Recuperado de <http://www.bivica.org/upload/biocombustibles-situacion.pdf>
- McKendry, P. (2002a). Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), 37-46.
- McKendry, P. (2002b). Energy production from biomass (part 2): Conversion technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 47-54.
- McKendry, P. (2002c). Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. *Bioresource Technology*, 83(1), 55-63.
- Miguez, J. (s. f.). *Procesos termoquímicos para la obtención de energía a partir de la biomasa residual (combustión, gasificación, pirolisis)*. Recuperado de <https://procesosbio.wikispaces.com/file/view/PROCESOS+TERMOQU%C3%8DMICOS+PARA+OBTENCION+DE+BIO+MASA.pdf>
- Miandad, R., Barakat, M., Aburizaiza, A., Rehan, M., Ismail, I., y Nizami, A. (2017). Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 119, 239-252.
- Moreno-Contreras, G., Serrano-Rico, J., y Palacios-Restrepo, J. (2009). Industrial waste combustion performance in a bubbling fluidized bed reactor. *Ingeniería y Universidad*, 13(2), 251-266.
- Moragues, J. y Rapallini, A. (2011). *Energía de la biomasa*. Recuperado de http://www.iae.org.ar/renovables/ren_biomasa.pdf
- Núñez, C., Contreras, J., y Vargas, F. (2013). Control de una planta prototipo de gasificación de biomasa mediante redes neuronales. *Ingeniería Mecánica, Tecnología y Desarrollo*, 4(5), 161-168.

- van Paasen, S., y Kiel, J. (2004). Tar formation in fluidized-bed gasification-impact of gasifier operating conditions. Ponencia presentada en *2^a world conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection*, Roma, Italia. Recuperado de <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2004/rx04029.pdf#page=26>
- Pröll, T., Siefert, I., Friedl, A., y Hofbauer, H. (2005). Removal of NH₃ from biomass gasification producer gas by water condensing in an organic solvent scrubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(5), 1576-1584.
- Lovell, R., Dylewski, S., y Peterson, C. (1981). *Control of sulfur emissions from oil shale retorts* (EPA/600/7-82/016). Washington, D. C.: Environmental Protection Agency.
- Razo, C, Saucedo A, Astete-Miller, S, Hepp, J., y Vildósola, A. (2007). *Producción de biomasa para biocombustibles líquidos: el potencial de América Latina y el Caribe*. Chile: Unidad de Desarrollo Agrícola División de Desarrollo Productivo y Empresarial, CEPAL.
- Romero, A. (2010). Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat.*, 104(2), 331-345.
- Seville, J. (1997). *Gas cleaning in demanding applications* (1a ed., vol. xv). London-New York: Blackie Academic & Professional.
- Singh, D., Hernandez-Pacheco, E., Hutton, P., Patel, N. (2004). Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis. *Journal of power sources*, 142(1), 194-199.
- Smeenk J, y Brown RC. (1997). Evaluation of an integrated gasification/Fuel cell power plant. En *Third biomass conference of the Americas*. Congreso realizado en Montreal, Canadá.
- Smeenk J, Brown, R y Eckels, D. (1999). Determination of vapor phase alkali content during biomass gasification. En *Fourth biomass conference of the Americas August*. Congreso realizado en Oakland, California, EE. UU.
- Stevens D. (2001). *Acondicionamiento de gas caliente: avances recientes en sistemas de biomasa a gran escala* (informe n.º NREL / SR-510-29952). EE. UU.: NREL.
- Szyszlak-Bargłowicz, J., Zając, G., y Piekarski, W. (2012). Energy biomass characteristics of chosen plants. *International Agrophysics*, 26(2), 175-179. doi:10.2478/v10247-012-0025-7.
- Tran, T., y Smith, A. D. (2017). Evaluation of renewable energy technologies and their potential for technical integration and cost-effective use within the U.S. energy sector. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80, 1372-1388.
- Torres, W, Pansare, S., y Goodwin, J. (2007). Hot gas removal of tars, ammonia, and hydrogen sulfide from Biomass gasification gas. *Catalysis Reviews*, 49(4):407-456.
- Turn S., Kinoshita, C., Ishimura, D., y Zhou, J. (1998). The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification. *Fuel*, 77(3), 135-146.
- Uribe-Soto, W., Portha, J., Commenge, J., y Falk, L. (2017). A review of thermochemical processes and technologies to use steelworks off-gases. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 809-823.
- Urien, A. (2013). *Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual* (tesis de maestría). Máster Universitario en Ciencia y Tecnología Química, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Colombia.

- Woolcock, P., y Brown, R. (2013). A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy*, 52(supplement C), 54-84. doi:10.1016/j.biombioe.2013.02.036
- Zhou, J, Masutani, S., Ishimura, D., Turn, S., y Kinoshita, C. (1997). Release of fuel-bound nitrogen in biomass during high temperature pyrolysis and gasification. En *Proceedings of the 32nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference* (vol. 27, pp. 1785-1790). EE. UU.: IECEC.

