

Tendencias actuales de los procesos de termoconversión de biomasa en combustibles y otros productos químicos.

Autores: MSc. Lizet Rodríguez Machín¹, lizetr@uclv.edu.cu
Dr. Raúl Pérez Bermúdez¹, raulito@uclv.edu.cu
Dr. Cándido Enrique Quintana Pérez¹, candidoq@uclv.edu.cu
Dr. Victor Samuel Ocaña Guevara¹, victors@uclv.edu.cu
Dr. Alejandro Duffus Scott², aduffus@uclv.edu.cu
MSc. Liz Mabel Rios Hidalgo³, LizRH@uclv.edu.cu

¹Centro de Estudio Energético y Tecnologías Ambientales, Facultad Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas (UCLV).

Dirección postal: Carr. a Camajuaní km. 5½, C.P. 54830, Santa Clara, V.C. Cuba.

²Centro de Investigaciones de Soldadura, Facultad Ingeniería Mecánica, UCLV.

³Centro de Estudio de Química Aplicada, Facultad de Química-Farmacia, UCLV.

RESUMEN

Debido a la necesidad de ampliar el desarrollo de fuentes de energías renovables y reducir los impactos ambientales de la producción de energía, muchos países han mostrado interés por la biomasa como fuente de combustibles. La biomasa se utiliza para satisfacer una variedad de necesidades energéticas, incluida la generación de electricidad. Los métodos de conversión de biomasa en combustible pueden agruparse en dos tipos: rutas de conversión bioquímica y de conversión termoquímica. De la primera, se puede obtener el etanol y metano mediante la fermentación alcohólica y digestión anaerobia. De la segunda, se puede obtener gas pobre, carbón y jugos piroleñosos mediante gasificación y pirólisis. La tecnología de conversión termoquímica para la producción de energía basada en la biomasa incluye tres subcategorías: pirólisis, gasificación y licuefacción directa. La pirólisis es la degradación térmica de biomasa por calor en ausencia de oxígeno, se utiliza desde hace mucho para producir carbón vegetal. Aparte de este, la pirólisis lleva a la liberación de un gas pobre, mezcla de monóxido y dióxido de carbono, de hidrógeno e hidrocarburos ligeros. La gasificación de biomasa es un tratamiento térmico, que resulta en gran producción de productos gaseosos y pequeñas cantidades de char y cenizas. El propósito principal de la gasificación de biomasa es la producción de gas de débil o medio poder calórico, el cual se puede utilizar para generar calor y electricidad por fuego directo en motores, turbinas y calderas.

Palabras clave: biomasa, pirólisis, gasificación, termoconversión.

1. Introducción

La creciente preocupación mundial sobre las consecuencias ambientales de la fuerte dependencia de los combustibles fósiles, especialmente el cambio climático, restringirán el uso excesivo de los combustibles fósiles [1]. Alrededor del 98% de las emisiones de carbono resultan de la combustión de combustibles fósiles [2]. La biomasa es un recurso renovable, el más abundante en la tierra, cuya utilización ha recibido gran atención debido a consideraciones medioambientales y a la creciente demanda de energía en todo el mundo [3]. La biomasa es limpia porque tiene un contenido insignificante de azufre, nitrógeno y cenizas, que dan emisiones más bajas de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y del hollín de los combustibles fósiles convencionales. Se puede lograr cero emisiones netas de dióxido de carbono (CO₂) porque el cuantitativamente liberado de la biomasa se recicla en las plantas mediante la fotosíntesis [4].

Desde la crisis energética de la década del 70, muchos países se han interesado por la biomasa como fuente de combustibles y se considera por mucho la forma de energía solar indirecta de más alta calidad. La energía de biomasa es más económica de producir y proporciona más energía que otras formas. La biomasa tiene un gran potencial como fuente de energía renovable, tanto para los países más ricos como para el mundo en desarrollo, representa el 35% del consumo de energía primaria en los países en desarrollo, elevando el total mundial a 14%.

Gran parte de la energía de biomasa se produce a partir de madera y sus residuos (64%), seguido por los residuos sólidos urbanos (24%), los residuos agrícolas (5%) y los gases de vertedero (5%) [5-7].

Muchos tipos de biomasa pueden ser cultivados para el propósito expreso de la producción de energía, entre ellos están: la caña de azúcar, maíz, remolacha, granos, algas marinas y muchos otros [8]. Existe un factor que determina cuando un cultivo es adecuado para el uso energético, los buenos cultivos energéticos tienen un rendimiento muy alto de materia seca por unidad de tierra (toneladas MS/ha). Un alto rendimiento reduce la necesidad de tierra y disminuye el costo de producir energía a partir de biomasa [9].

La biomasa constituye algo más del 99 % de la energía renovable total en Cuba, y continuará dominando en el futuro, debido a las grandes cantidades de residuos de las industrias como la del azúcar, la madera, el café, el arroz y otras fuentes como las leñas, el biogás y las plantaciones de oleaginosas no comestibles. En el país, las principales fuentes de biomasa para la producción de energía se encuentran concentradas en el bagazo de caña (incluyendo la paja de caña) y las leñas; representando estas alrededor de 1 249 700 ton. equivalentes de petróleo (TEP) (99,6 % del total) [10].

La producción de gases combustibles a partir de combustibles sólidos es un arte antiguo, pero de ninguna manera olvidado. En su sentido más amplio, el término gasificación se aplica a la conversión de cualquier combustible carbonoso en un producto gaseoso con un calor específico de combustión útil. Las primeras tecnologías dependían en gran medida de la pirólisis (es decir, la aplicación de calor a la materia prima en ausencia de oxígeno), pero en la actualidad esta es de menor importancia en la producción de gas. La tecnología dominante es la oxidación parcial, la cual produce del combustible un gas de síntesis que consiste en hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO) en diversas proporciones, en la que el oxidante puede ser oxígeno puro (O_2), aire, y/o vapor. El primer intento de utilizar gasificadores para encender el motor de combustión interna se llevó a cabo en 1881 [11]. Hasta la década del 20 los gasificadores eran de uso generalizado en energía y aplicaciones de calor, posteriormente se desarrollaron para diferentes combustibles [12].

2. Estructura química y componentes básicos de la biomasa

La estructura química y los componentes orgánicos básicos de la biomasa son extremadamente importantes en el desarrollo de los procesos para la producción de combustibles derivados y productos químicos. La biomasa, en general, se define como cualquier material de hidrocarburos, que consiste principalmente en carbono, H_2 , O_2 y nitrógeno (N_2). Un análisis típico del rendimiento de la madera seca presenta 52% de carbono; 6,3% de H_2 ; 40,5% de O_2 y 0,4% de N_2 .

La mayor parte de los componentes orgánicos de la biomasa se clasifican en celulosas ($C_6H_{10}O_5$)_x, hemicelulosas tales como el xilano ($C_5H_8O_4$)_m y ligninas [$C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0,9-1,7}$]_n [13, 14]. La celulosa se da en diversas formas y una gran parte proviene de los desechos domésticos e industriales [15]. Las fibras de celulosa proporcionan fuerza a la madera y comprenden ~ 40-50% en peso de madera seca. La celulosa es un compuesto de unidades de homopolisacárido α -D-glucopiranosas unidas por enlaces (1-4)-glicosídicos. La celulosa es insoluble en la mayoría de los solventes y tiene una baja accesibilidad a la hidrólisis ácida y enzimática [17, 23].

La hemicelulosa, es una mezcla de varios monosacáridos polimerizados tales como la glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, ácido 4-O-metil glucurónico y residuos de ácido D galacturónico [16, 17]. Las hemicelulosas están presentes, principalmente, en los bosques caducifolios como pentosanos y en bosques de coníferas casi en su totalidad como hexosanos, sufren descomposición térmica muy fácilmente [18]. Las hemicelulosas presentan menor peso molecular que las celulosas. El número de repetición de los monosacáridos es ~150, en comparación con el número en las celulosas (5 000 - 10 000) [16].

La lignina es un polímero aromático sintetizado a partir de precursores de fenilpropanoides [18]. Las unidades químicas básicas del fenilpropano de la lignina (principalmente siringil, guaiacil y fenol p-hidroxi) se unen entre sí por una serie de enlaces para formar una matriz muy compleja con grupos funcionales, tales como el hidroxilo, metoxilo y el carbonilo [19]. Las maderas blandas suelen contener más lignina que las maderas duras [20].

El contenido de lignina en base seca tanto en maderas blandas y duras va generalmente desde 20% a 40% en peso y del 10% al 40% en peso en diferentes especies herbáceas como el bagazo, mazorcas de maíz, cáscara de maní, cáscara de arroz y pajas [13].

3. Rutas termo-químicas para la producción energética basada en la biomasa

Existen varias rutas de conversión termo-química de biomasa, como la pirólisis, la gasificación y la combustión. La Fig. 1 muestra los procesos de conversión termo-química de biomasa. Los productos de los procesos termo-químicos se dividen en una fracción volátil formada por gases, vapores y componentes líquidos y un residuo sólido rico en carbono [13].

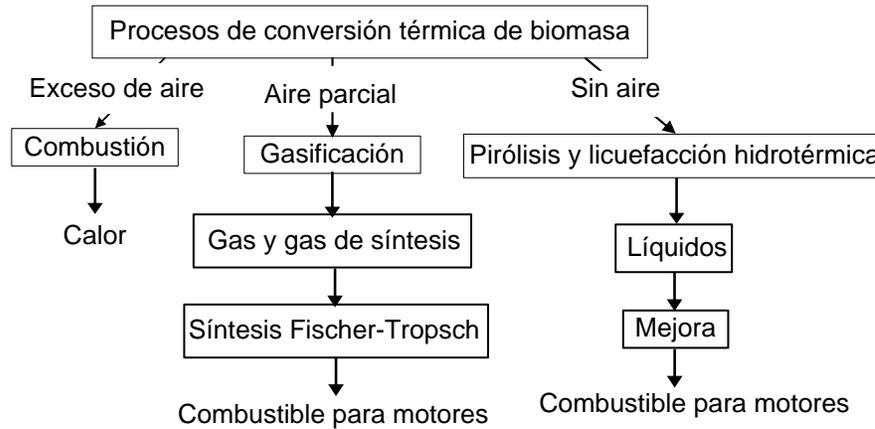


Fig. 1. Procesos termo-químicos de conversión de biomasa. Fuente: Ref. [21]

4. Pirólisis de biomasa

La pirólisis se remonta a por lo menos el antiguo Egipto cuando se hicieron, por pirólisis, el alquitrán para calafatear los barcos y algunos agentes para embalsamar. En la década de los 80, los investigadores encontraron que el componente líquido de la pirólisis podría aumentar mediante pirólisis rápida, donde se calienta la materia prima biomasa a un ritmo acelerado y los vapores producidos se condensan también rápidamente [16]. Aunque todavía la pirólisis está en fase de desarrollo, en el escenario energético actual, ha recibido especial atención, ya que puede convertir directamente la biomasa en productos sólidos, líquidos y gaseosos por descomposición térmica en ausencia de oxígeno [22].

4.1. Principios de la pirólisis de biomasa

La pirólisis de biomasa es una vía prometedora para la producción de sólidos (char), líquidos (tar) y productos gaseosos como posibles fuentes alternativas de energía [21]. Para describir la cinética de la pirólisis de biomasa se propone un mecanismo de dos pasos de reacción: [23]



Este modelo indica la descomposición de biomasa en sustancias volátiles, gases y carbón. Los volátiles y gases pueden reaccionar además con el carbón para producir distintos tipos de sustancias volátiles, gases y carbón de composiciones diferentes [23]. El objetivo de la pirólisis es la optimización de los combustibles de alto valor a partir de biomasa por medios térmicos y catalíticos [24]. El proceso se ajusta para favorecer la producción de carbón, de biocombustible (combustible pirolítico), gas o metanol con una eficiencia del 95,5% de combustible con respecto a la alimentación [25]. La Fig. 2 muestra el fraccionamiento de los productos de la pirólisis de biomasa. La temperatura es el factor más importante para la distribución de los productos de la pirólisis, el rango de temperatura más interesante está entre 625 y 775 K. La producción de productos líquidos es máxima a temperaturas entre 625 y 725 K [26].

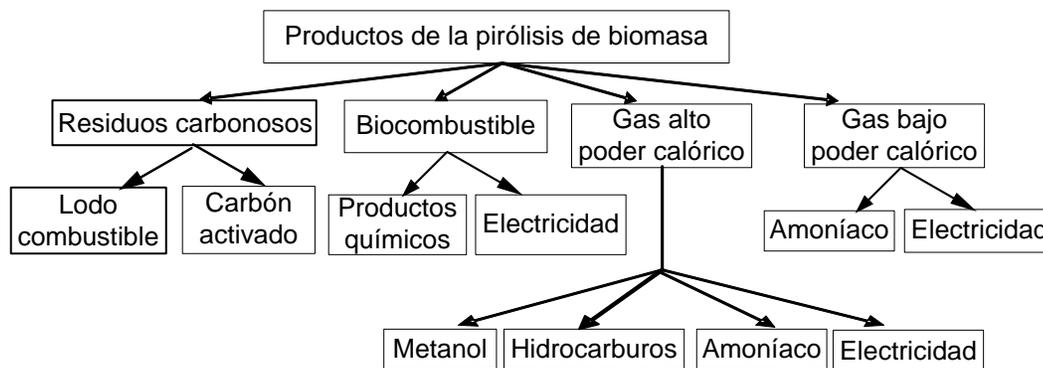


Fig. 2. Fraccionamiento de los productos de la pirólisis de biomasa. **Fuente:** Ref. [21]

El rendimiento de los productos resultantes de la pirólisis de biomasa se puede maximizar de la siguiente manera: (1) carbón- a baja temperatura, proceso de baja velocidad de calentamiento, (2) productos líquidos- a baja temperatura, alta velocidad de calentamiento, proceso de corto tiempo de residencia del gas, y (3) gas combustible- a alta temperatura, baja velocidad de calentamiento, proceso de largo tiempo de residencia del gas. La pirólisis se encuentra en el corazón de todos los procesos termo-químicos de conversión de combustibles y se supone que se convertirá en una vía para la elaboración de productos tipo del petróleo proveniente de los recursos de biomasa.

4.2. Procesos de la pirólisis de biomasa

Dependiendo de las condiciones de funcionamiento, el proceso de pirólisis se divide en tres subclases: pirólisis convencional, pirólisis rápida y pirólisis flash.

4.2.1. Pirólisis convencional

La pirólisis convencional se define como la pirólisis que se produce en virtud de una velocidad de calentamiento lento. Esta condición permite la producción de productos de pirólisis: sólidos, líquidos y gaseosos en porciones significativas [21, 23].

En Cuba se han realizado algunos estudios a escala de laboratorio entre los que se encuentran los trabajos realizados por **Medina et. al.** para la obtención de carbón activado por pirólisis lenta del Marabú (*Leptoptilus crumeniferus*) [27], también **Penedo** obtuvo fracciones líquidas a partir del bagazo de caña [28] y **Sotolongo, Beaton** obtuvieron el aceite vegetal del Piñón botija (*Jatropha curcas*) para su conversión en biodiesel y glicerol [29].

4.2.2. Pirólisis rápida

La pirólisis rápida (más exactamente definida como termólisis) es un proceso en el que un material, como la biomasa, es rápidamente calentado a altas temperaturas en ausencia de aire (especialmente el O₂). Si el objetivo es principalmente la producción de productos líquidos y/o gaseosos se recomienda la pirólisis rápida. En los procesos de pirólisis rápida se producen de 60-75% en peso de biocombustibles líquidos, 15-25% en peso de sólidos, y de 10-20% en peso de gases no condensables, dependiendo de la materia prima utilizada [16].

Existen cuatro características esenciales en los procesos de pirólisis rápida: (1) se emplean calentamiento y rangos de transferencia de calor muy altos, lo cual generalmente requiere la alimentación de biomasa finamente molida, (2) se usa un control cuidadoso de la temperatura de reacción de la pirólisis, frecuentemente entre 700–775 K, (3) se utiliza corto tiempo de residencia del vapor (típicamente <2 s), y (4) los vapores y aerosoles de la pirólisis se enfrían rápidamente para formar el biocombustible.

4.2.3. Pirólisis flash

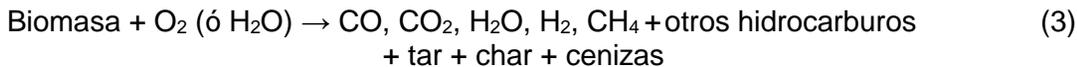
La pirólisis flash de biomasa es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de productos sólidos, líquidos (biocombustible o biocombustible crudo) y gaseosos, como posibles fuentes alternativas de energía. La conversión de biomasa en combustible crudo puede tener un rendimiento de hasta un 70% para los procesos de pirólisis flash [21, 30, 31]. Es necesario superar algunos

problemas en el proceso de conversión y uso del combustible, los cuales incluyen la pobre estabilidad térmica y la corrosividad. Los problemas principales de los reactores actuales en la pirólisis flash son la calidad y la estabilidad del combustible producido, fuertemente afectadas por el contenido de sólidos/cenizas.

5. Gasificación de biomasa

5.1. Principios de la gasificación de biomasa

La gasificación de biomasa es un tratamiento térmico, que resulta en gran producción de productos gaseosos y pequeñas cantidades de char y cenizas. La gasificación se lleva a cabo a altas temperaturas con el fin de optimizar la producción de gas. La gasificación de biomasa, en general, se presenta por la reacción:



El primer paso del proceso, suponiendo un proceso de gasificación utilizando biomasa como materia prima, es la descomposición termo-química de compuestos de celulosas, hemicelulosas y ligninas con la producción de volátiles y char. Además de la gasificación de char se producen otras reacciones de equilibrio [32].

5.2. Aplicaciones de la gasificación de biomasa

El objetivo principal de la gasificación de biomasa es la producción de gas de bajo o medio poder calórico, LHV, MHV por sus siglas en inglés, respectivamente, que se puede utilizar como gas combustible en un motor de combustión interna para la producción de energía [33]. Posibles productos obtenidos a partir del proceso de gasificación se muestran en la Fig. 3.

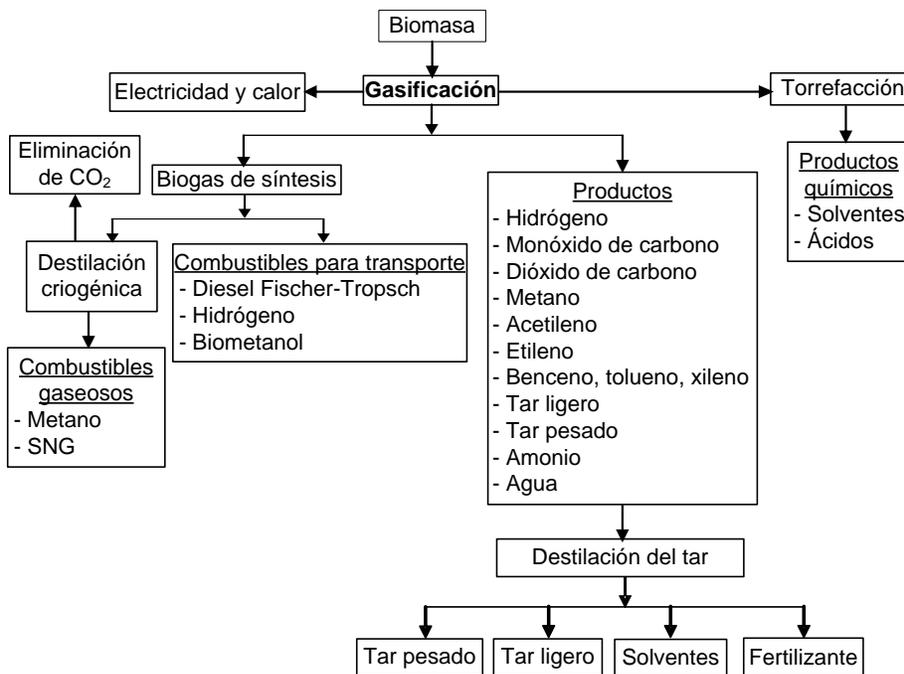


Fig. 3. Productos del proceso de gasificación de biomasa. **Fuente:** Reformado de Ref. [32]

Lesme y Recio et. al, de la Universidad de Oriente, realizaron estudios en un gasificador “Ankur”, instalado en Santander del Sur, Colombia para la obtención de gas a partir de bagazo de caña, leña y carbón de Algarrobo (*Prosopis pallida*). **Pérez Bermúdez** realizó investigaciones en un reactor de lecho fluidizado a escala piloto donde evaluó la variación de la composición del gas de gasificación de

dos biomazas (bagazo de caña y cáscara de arroz) con respecto a determinados parámetros de operación [34].

5.2.1. Combustibles para transporte vía gasificación de biomasa

Muchos países industrializados están llevando a cabo el desarrollo de ampliaciones o nuevas industrias de biocombustibles para el sector del transporte, y existe un creciente interés en muchos países en desarrollo por similarmente "modernizar" el uso de biomasa en sus países y ofrecer un mayor acceso a combustibles líquidos limpios. Los biocombustibles pueden ser de especial interés en muchos países en desarrollo por varias razones. Por ejemplo, el clima en muchos de estos países es muy apropiado para el cultivo de biomasa. Además la producción de biomasa es de por sí rural y de mano de obra intensiva, por lo que ofrece perspectivas de empleo en regiones donde típicamente la mayoría de las poblaciones residen.

En la Fig. 4 se muestra la posibilidad de sustitución de biocombustibles, producto de la gasificación, por combustibles comunes derivados del petróleo. El proceso Fischer-Tropsch produce una variedad de diferentes combustibles hidrocarburos de los cuales el principal es el combustible diesel para motores de encendido por compresión [35].

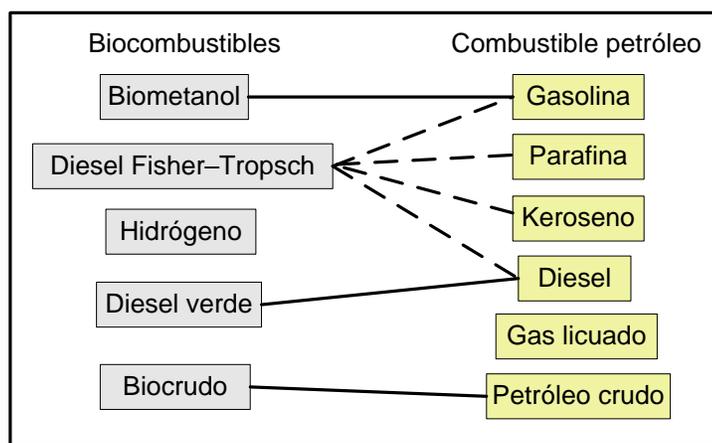


Fig. 4. Sustitutabilidad de biocombustibles de la gasificación con combustibles derivados del petróleo.

Fuente: Reformado de Ref. [35]

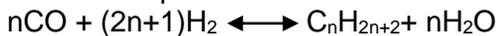
5.2.1.1. Hidrógeno

En la actualidad, aproximadamente el 95% del hidrógeno producido proviene de materia prima carbonosa, principalmente de origen fósil. Sólo una fracción de este hidrógeno se utiliza actualmente para fines energéticos, la mayor parte sirve como materia prima química para la industria de transformación petroquímica, de alimentos, las industrias electrónica y metalúrgica. Sin embargo, la cuota de H₂ en el mercado de energía está aumentando con la implementación de sistemas de pilas combustible y la creciente demanda de combustibles de cero emisiones [36]. El H₂ se puede usar como combustible para la transportación y se produce a partir de biomasa por pirólisis, gasificación, gasificación del vapor de agua, por reformado de biocombustibles con vapor y la descomposición enzimática de azúcares [32].

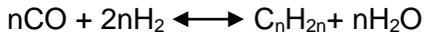
5.2.1.2. Diesel Fisher-Tropsch vía gas de síntesis

Las tecnologías de gasificación ofrecen la oportunidad de convertir materias primas de biomasa renovables en gases combustibles no contaminantes o gas de síntesis (biogas de síntesis). El biogas de síntesis se utiliza en turbinas y calderas o como gas de alimentación para la producción de alcanos líquidos por síntesis Fischer-Tropsch, FTS, por sus siglas en inglés. Los productos de la FTS son hidrocarburos alifáticos de cadena lineal (C_xH_y). Además de los C_xH_y también se ramifican hidrocarburos, hidrocarburos insaturados y se forman en menor cantidad alcoholes primarios. La FTS es un proceso por el cual se produce gasolina, combustible diesel, cera y alcoholes a partir de una mezcla de gases de CO y H₂. Las reacciones básicas FTS son:

Síntesis de parafinas



Síntesis de Olefinas



Síntesis de Alcoholes



5.2.1.3. Biometanol

El metanol se produce fundamentalmente de gas natural, pero la biomasa se puede gasificar a metanol (biometanol). El biometanol se sintetiza de una mezcla de H_2/CO_2 (relación >2) por medio de una reacción catalítica del CO y una parte del CO_2 que reacciona con el H_2 . Los requerimientos, para la producción de biogas de síntesis a partir de biomasa para la subsecuente síntesis de metanol, no se cumplen en los procesos de gasificación convencionales. En contraposición a los procesos de gasificación para la producción de electricidad, el biogas de síntesis para el proceso de generación de metanol se limita por los componentes inertes del gas (CH_4 , N_2), los cuales no se convierten durante la síntesis del metanol. Un segundo requerimiento para la composición del biogas de síntesis es su alto contenido en H_2 porque la parte principal del carbón de biomasa se convierte a CO_2 en el paso de gasificación (el CO_2 necesita 3 mole de H_2 para la hidrogenación a metanol). Comparado con la gasolina, el metanol es un combustible superior para el motor, los valores de eficiencia térmica son más altos y no hay problemas de emisión [32].

CONCLUSIONES

La biomasa es una fuente de materias primas gaseosas, líquidas, combustibles carbonados y productos químicos. Los métodos disponibles para la producción de energía de biomasa se dividen en dos categorías principales: rutas de conversión termo-química y biológica. La tecnología de conversión termo-química incluye tres subcategorías: la pirólisis, la gasificación y la licuefacción directa. Los productos de los procesos termo-químicos se dividen en una fracción volátil formada por gases, vapores y componentes de alquitrán y un residuo sólido rico en carbón.

En todos los procesos de conversión termo-química, la pirólisis desempeña un papel clave en la cinética de reacción, el diseño del reactor y la determinación de la distribución, composición y propiedades del producto. La pirólisis de biomasa es atractiva porque la biomasa sólida y los residuos se convierten fácilmente en productos líquidos. Estos líquidos, como el biocombustible crudo, tienen ventajas en su transportación, almacenamiento, combustión, adaptación y flexibilidad en la producción y comercialización.

El término gasificación representa una secuencia de los subprocesos de secado, pirólisis, oxidación y la gasificación-carbonización. La gasificación se acompaña de reacciones químicas que proceden a alta temperatura con un agente de gasificación y (ocasionalmente) con vapor de agua como agente moderador. En general, el agente de gasificación puede ser aire, O_2 o aire enriquecido con O_2 . El principal producto de la gasificación es una mezcla de gases ("gas pobre") con los componentes principales H_2 , CO, CO_2 , H_2O , CH_4 y el N_2 del aire.

La gasificación convierte la biomasa en un combustible gaseoso de débil a medio poder calórico, que se puede usar para generar calor y electricidad por fuego directo en los motores, turbinas y calderas. Como alternativa, el gas producido se reforma para producir combustibles como el metanol o H_2 , lo que podría ser utilizado en pilas de combustible. Un enfoque alternativo para la producción de H_2 a partir de biomasa comienza con la gasificación.

Los biocombustibles así como el diesel verde producido a partir de biomasa, por síntesis Fischer-Tropsch, son los combustibles para el transporte más modernos basados en la biomasa. La FTS produce hidrocarburos de diferente longitud partiendo de una mezcla de gases de H_2 y CO procedente de la gasificación de biomasa llamado biogas de síntesis. Los hidrocarburos grandes se hidrocraquean para formar, principalmente, diesel de excelente calidad. El proceso para la producción de combustibles líquidos a partir de biomasa, que integra la gasificación de biomasa por FTS, convierte la materia prima renovable en un combustible limpio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bhattacharya, B. and S. Kumar. *Renewable energy in Asia: a technology and policy review*. in *Proceedings of world renewable energy congress VI*. 2000. Brighton.
2. Demirbas, A., *Correlations between Carbon Dioxide Emissions and Carbon Contents of Fuels*. Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy, 2006. **1**(4): p. 421 - 427.
3. Tsai, W.T., M.K. Lee, and Y.M. Chang, *Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions*. Bioresource Technology, 2007. **98**(1): p. 22-28.
4. Zhang, Q., et al., *Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research*. Energy Conversion and Management, 2007. **48**(1): p. 87-92.
5. Demirbas, A., *Combustion Systems for Biomass Fuel*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2007. **29**(4): p. 303 - 312.
6. Demirbas, A., *Modernization of Biomass Energy Conversion Facilities*. Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy, 2007. **2**(3): p. 227 - 235.
7. Balat, M., *Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes. Part 2: Reactions of Gasification*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2008. **30**(7): p. 636 - 648.
8. Demirbas, A., *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*. Progress in Energy and Combustion Science, 2005. **31**(2): p. 171-192.
9. Demirbaş, A., *Influence of Gas and Detrimental Metal Emissions from Biomass Firing and Co-Firing on Environmental Impact*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2005. **27**(15): p. 1419 - 1428.
10. Oficina Nacional de Estadísticas, R.d.C., *Anuario Estadístico de Cuba 2009*, O.N.d. Estadísticas, Editor. 2010.
11. Chopra, S. and A. Jain, *A review of Fixed Bed Gasification Systems for Biomass*. International Commission of Agricultural Engineering: the CIGR Ejournal, 2007. **9**(Apr-2007): p. 5.
12. Stassen, H.E.M. and H.A.M. Knoef, *Small scale gasification systems*. 1993, University of Twente: The Netherlands.
13. Yaman, S., *Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks*. Energy Conversion and Management, 2004. **45**(5): p. 651-671.
14. Rydholm, S.A., *Pulping Processes* 1985, New York: Krieger Pub Co. .
15. Abella, L., S. Nanbu, and K. Fukuda, *A Theoretical Study on Levoglucosan Pyrolysis Reactions Yielding Aldehydes and a Ketone in Biomass*. 2007, Kyushu University. p. 67-74.
16. Mohan, D., C.U. Pittman, and P.H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3): p. 848-889.
17. *The Chemistry of Solid Wood*. Advances in Chemistry. Vol. 207. 1984: American Chemical Society. 628.
18. Demirbas, A., *Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass*. Energy Conversion and Management, 2000. **41**(6): p. 633-646.
19. Demirbas, A., *Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**(2-3): p. 220-229.
20. Demirbas, A., *Products from Lignocellulosic Materials via Degradation Processes*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2008. **30**(1): p. 27 - 37.
21. Balat, M., E. Kirtay, and H. Balat, *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems*. Energy Conversion and Management, 2009. **50**(12): p. 3147-3157.
22. Goyal, H.B., D. Seal, and R.C. Saxena, *Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(2): p. 504-517.
23. Demirbas, A., *Current Technologies for the Thermo-Conversion of Biomass into Fuels and Chemicals*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2004. **26**(8): p. 715 - 730.
24. Demirbas, A., *The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(6): p. 591-597.
25. Demirbas, A., *Combustion characteristics of different biomass fuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2004. **30**(2): p. 219-230.
26. Demirbas, A., *Producing Bio-oil from Olive Cake by Fast Pyrolysis*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2008. **30**(1): p. 38 - 44.
27. Medina Álvarez, B.F. and P.J. Villegas Aguilar. *Empleo del Marabú para la obtención de carbón activado y energía* in *IV Conferencia Científica Internacional de Ingeniería Mecánica*. 2006: Editorial Feijoó.
28. Penedo Medina, M., et al., *PIRÓLISIS DE BAGAZO DE CAÑA A ESCALA DE LABORATORIO, PARTE II: CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS LÍQUIDOS DE PIRÓLISIS*. TECNOLOGÍA QUÍMICA, 2008. **XXVIII**(3): p. 35-45.

29. Sotolongo Pérez, J.A., et al., *Potencialidades energéticas y medioambientales del árbol Jatropha curcas L en las condiciones edafoclimáticas de la región semiárida de la provincia de Guantánamo.*, C. Centro de Aplicaciones Tecnológicas para el Desarrollo Sostenible (CATEDES), Editor. 2004: Guantánamo, Cuba.
30. Demirbas, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals.* Energy Conversion and Management, 2001. **42**(11): p. 1357-1378.
31. Demirbas, A. and G. Arin, *An Overview of Biomass Pyrolysis.* Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2002. **24**(5): p. 471-482.
32. Balat, M., et al., *Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems.* Energy Conversion and Management, 2009. **50**(12): p. 11.
33. Morf, P.O., *Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion.* 2001, Swiss Federal Institute of Technology Zurich: Zurich.
34. Pérez Bermúdez, R.A., *Estudio termoeconómico del beneficio del gas de gasificación de biomasa en lecho fluidizado con fines energéticos.*, in *CENTRO DE ESTUDIO DE TERMOENERGÉTICA AZUCARERA (CEETA) 2005*, UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS Santa Clara, Cuba. p. 137.
35. Larson, E.D., *Biofuel production technologies: status, prospects and implications for trade and development.*, in *United Nations Conference on Trade and Development.* 2008, UNCTAD: New York and Geneva. p. 41.
36. Milne, T.A., C.C. Elam, and R.J. Evans, *Hydrogen from Biomass. State of the Art and Research Challenges.* 2002, National Renewable Energy Laboratory: Golden, Colorado, USA