

FORMULACIÓN DEL MODELO TEÓRICO DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA DE UN REACTOR DE LECHO FIJO

FORMULATION OF THE THEORETICAL MODEL OF THE BIOMASS GASIFICATION PROCESS OF A FIXED-BED REACTOR

MSc. Jhon Arévalo Toscano *, MSc. Malka Irina Cabellos Martínez **, Gerson
David Clavijo Ortiz ***

* Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña, Facultad de Ingenierías,
Grupo de Investigación GITYD
Sede Algodonal, Ocaña, Norte de Santander, Colombia.
0975 69 0088 ext 210

E-mail: jarevalot@ufpso.edu.co

** Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña, , Facultad de Ingenierías,
Grupo de Investigación GITYD
Sede Algodonal, Ocaña, Norte de Santander, Colombia.
0975 69 0088 ext 210

E-mail: micabellosm@ufpso.edu.co

*** Universidad Francisco de Paula Santander Ocaña, , Facultad de Ingenierías,
Grupo de Investigación GITYD
Sede Algodonal, Ocaña, Norte de Santander, Colombia.
0975 69 0088 ext 210

E-mail: gdaavidclavijo@gmail.com

Resumen: La gasificación de biomasa es uno de los sistemas con gran potencial ya que permite la generación tanto de energía térmica como eléctrica, mediante tecnologías de bajo costo. Para la implementación de esta técnica, se requiere el conocimiento del proceso termoquímico y las influencias de los parámetros que intervienen dentro de la gasificación, para esto se hace necesario implementar un modelo teórico que permita realizar un análisis de lo ocurrido en cada fase de la gasificación de biomasa. Los sistemas de gasificación de biomasa, bien sea de origen forestal, agrícola o urbanos se enmarcan dentro del desarrollo sostenible de los países, ya que se integran con planes de manejo de residuos sólidos, generando energía eléctrica, disminuyendo la dependencia energética de combustibles derivados del petróleo y reduciendo las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera. En el desarrollo del proyecto se plantea formular el modelo teórico de la gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo con flujo descendente, donde se puede predecir la composición del gas obtenido. Se desarrolla el modelo a partir del planteamiento de las ecuaciones de equilibrio termodinámico y balance de masa en las zonas de oxidación y reducción.

Palabras clave: Gasificación, Biomasa, energía, reactor.

Abstract. The biomass gasification is one of the systems with great potential since it allows the generation of both thermal and electric energy, through low-cost technologies. For the implementation of this technique, knowledge of the thermochemical process and influences of the parameters involved in gasification is required, for this it is necessary to implement a theoretical model that allows to carry out an analysis of what happened in each phase of gasification of biomass. Biomass gasification systems, whether of forestry, agricultural or urban origin, are part of the sustainable development of the countries, since they are integrated with solid waste management plans, generating electricity, reducing the energy dependence of fuels derived from the oil and reducing emissions of carbon dioxide into the atmosphere. In the development of the project it is proposed to formulate the theoretical model of biomass gasification in a fixed-bed reactor with downward flow, where the composition of the gas obtained can be predicted. The model is developed from the approach of the equations of thermodynamic equilibrium and mass balance in the oxidation and reduction zones.

Keywords: Gasification, biomass, energy, reactor

1. INTRODUCCIÓN

Los avances tecnológicos requieren la implementación de nuevas técnicas que ayuden al mejoramiento de la sociedad. Normalmente la obtención de energías es a través de combustibles fósiles (carbón, gas natural, petróleo etc.) (Yang, Sharifi, & Swithenbank, 2004). Los combustibles fósiles son fuentes no renovables de energía, que se encuentran en la naturaleza en grandes cantidades, pero limitada. Las emisiones de los gases contaminantes como el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y los compuestos azufrados que resultan del proceso de combustión para su aprovechamiento energético resultan siendo factores de gran impacto ambiental, lo que ha ocasionado que surjan nuevos estudios donde se emplean técnicas para aprovechar materiales orgánicos que ayuden en la generación de energía, ésta se puede obtener mediante procesos bioquímicos, termoquímicos y fisicoquímicos (Barajas Peñaranda & Gelves Arocha, 2013); (L Tangarife et al., 2017).

Los modelos matemáticos ayudan a comprender los fenómenos físicos que se presentan en los procesos, aplicando principios de termodinámica y transferencia de calor que pueden proporcionar pautas adecuadas para diseñar el sistema de manera eficiente y económica. El presente proyecto muestra el planteamiento del modelo teórico del proceso de gasificación de biomasa en un reactor de lecho fijo con flujo descendente. El modelo desarrollado es simple. Se tiene en cuenta el contenido de humedad en la madera y la temperatura en la zona de gasificación. Se describe

el proceso de gasificación de biomasa utilizando reacciones de equilibrio, metanación y desplazamiento de agua-gas; (A Niño, 2018).

La gasificación de biomasa es uno de los sistemas con gran potencial ya que permite la generación tanto de energía térmica como eléctrica, mediante tecnologías de bajo costo (Arteaga-Pérez, Casas-Ledón, Cabrera-Hernández, & Machín, 2015); (O Suarez et al., 2018). Para la implementación de esta técnica, se requiere el conocimiento del proceso termoquímico y las influencias de los parámetros que intervienen dentro de la gasificación, para esto se hace necesario implementar un modelo teórico que permita realizar un análisis de lo ocurrido en cada fase de la gasificación de biomasa (Díaz Sánchez, 2013); (J Plaza, M Núñez, 2017). Los propósitos de la investigación se enmarcan en describir el comportamiento de los parámetros del proceso de gasificación, aplicar un modelo matemático para el análisis de la gasificación y finalmente simular el modelo mediante el software computacional "SCILAB".

En Colombia, los procesos agroindustriales y las biomásas naturales, arrojan cantidades elevadas de residuos sólidos, destacándose por su aprovechamiento energético el bagazo de caña, la cascarilla del arroz, la cascarilla de café, el cuesco y la fibra de palma de aceite. Gran parte de estos residuos se emplea con fines energéticos dentro de las mismas implantaciones, o para industria como la papelera y la de alimentos. Otra parte representan diversos problemas por el inadecuado manejo con que son tratados y la mala disposición final. En los últimos años se han incursionado en la búsqueda de alternativas, para su aprovechamiento,

tratamiento y reutilización de dichos residuos (Castaño Uribe et al., n.d.).

El aprovechamiento energético de la biomasa se puede realizar mediante el proceso termoquímico de la gasificación, siendo un proceso que permite la conversión de un combustible sólido, tal como el carbonizado obtenido de la pirólisis en un combustible gaseoso, mediante un proceso de oxidación parcial (Blanca & García, 2005). El desarrollo de esta técnica debe ir acompañado con el planteamiento de modelos matemáticos que describen los fenómenos que se llevan a cabo. Estos modelos se utilizan en el escalamiento de equipos experimentales a equipos de mayor tamaño permitiendo el desarrollo de las tecnologías. La implementación de modelos matemáticos permite estudiar las influencias de los parámetros que intervienen en un proceso de manera rápida y práctica, permitiendo predecir la composición del gas obtenido del proceso de gasificación para utilizarlos en motores de combustión interna como una alternativa para la generación de potencia, permitiendo contribuir con el manejo de los residuos sólidos y disminuyendo la dependencia de los combustibles fósiles (Xiang, Gong, Shi, Cai, & Wang, 2018).

2. METODOLOGÍA

Se realizó una investigación de tipo descriptiva analizando los materiales que son usados en el proceso de gasificación, para esto es necesario conocer sus propiedades fisicoquímicas; apoyada en la recolección de datos y buscando la aplicación de conceptos en un área específica, tal como la termodinámica y transferencia de calor y masa que ayuden a resolver y/o dar solución a los objetivos propuestos.

Para el desarrollo de la propuesta se establecen fases que cumplen con los objetivos específicos; se formula cada una de las fases y sus respectivas actividades a fin de formular el modelo teórico del proceso de gasificación de biomasa, las cuales son: En la fase de revisión bibliográfica, se describe el comportamiento de los parámetros del proceso de gasificación de diversos materiales y de sus efectos en la composición de la fase gaseosa generada realizando actividades en la búsqueda de información sobre características, propiedades de la biomasa empleada y estado del arte.

La elección de la biomasa se justifica por estar considerada como un vector energético universal, ya que existe una amplia variedad de productos o

aplicaciones y es de fácil almacenamiento. Previamente al uso de la biomasa, se debe considerar el proceso productivo en su conjunto, desde su origen, haciendo hincapié en los pasos intermedios referentes a la fabricación y transporte de los componentes y equipos asociados a la biomasa. Como criterio de selección de la materia prima se toma la disposición y cantidades de producción de biomasa residual, para ofrecer alternativas de disposición de (Ramirez Rubio, Sierra, & Guerrero, 2011) los residuos de la producción agroindustrial. Entre los residuos agroindustriales más comunes en el país están el cuscú de palma de aceite y la cascarilla de café, cascarilla de arroz, bagazo de caña y fibra de coco.

Existen diferentes configuraciones de reactores que definen distintos modos de contacto entre la biomasa y el agente de reacción, lo cual se ve reflejadas en la distribución de productos obtenidos de cada equipo. De acuerdo a la disposición del equipo existen diversos tipos de gasificadores principalmente de lecho fijo, lecho móvil y lecho fluidizados. De la misma forma de acuerdo al tipo de calentamiento del equipo se pueden clasificar en equipos de calentamiento directo e indirecto (Huang & Ramaswamy, 2009).

Los reactores de lecho fijo también se pueden clasificar dependiendo de la forma en la cual se adiciona calor al equipo. En los reactores de calentamiento directo, las reacciones exotérmicas de combustión entre el oxígeno, el carbonizado y los compuestos volátiles, proveen el calor necesario para que se produzca la descomposición de la biomasa (Sánchez Morales, 2013). En los reactores de calentamiento indirecto, el calor es suministrado a través de las paredes del reactor, es decir, el medio de calentamiento no entra en contacto con el producto que se procesa (Xiang et al., 2018).

Durante la fase de desarrollo matemático se aplica un modelo que permite realizar el análisis de la gasificación con el fin de optimizar el proceso, logrando predecir los componentes del gas producto. Finalmente, en la fase de validación de resultados, se desarrolla la simulación del modelo, mediante el software computacional "SCILAB", para determinar el tipo de biomasa, sus características y propiedades.

3. RESULTADOS

La cantidad y composición de los alquitranes dependen de la biomasa empleada, de las

condiciones de operación del reactor y las reacciones secundarias que suceden en el gasificador (Diyoke, Gao, Aneke, Wang, & Wu, 2018). La figura 1 muestra las zonas de secado, pirolisis, gasificación que es donde ocurre la combustión de la biomasa y la zona de reducción o cenizas del gasificador en estudio.

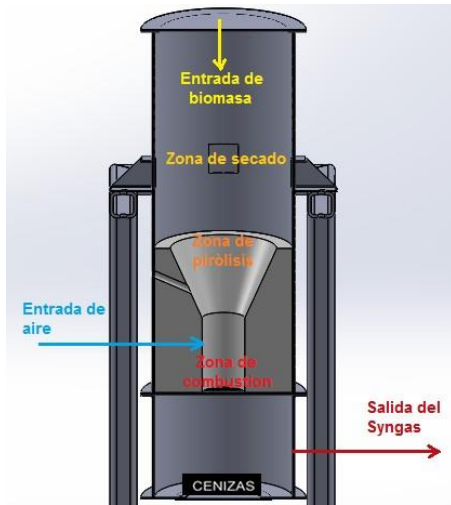


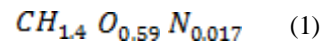
Figura 1. Zonas del gasificador en estudio.

La composición del gas resultante del proceso de gasificación depende, fundamentalmente, del agente gasificante empleado, del tipo de residuo (en el caso de residuos agrícolas y forestales de la especie predominante de la cual se generan) y sus características de entrada en el gasificador (composición, tamaño, humedad, densidad, etc.), de la temperatura y la presión de funcionamiento del gasificador, de la velocidad de calentamiento, del tiempo de permanencia de los gases en el gasificador, etc. Finalmente, se obtiene una mezcla estable de gases formados por H_2O , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 , N_2 , otros hidrocarburos, etc., que suele ser rico en monóxido de carbono (18% a 20%) y/o hidrógeno (20% a 24%), con contenido menor de dióxido de carbono, metano y otros hidrocarburos.

En referencia a la selección y aplicación del modelo matemático que permite realizar el análisis de la gasificación, se analizan los modelos 0-D, los cuales, se conocen como modelos de equilibrio termodinámico y se caracterizan por ser independientes de las condiciones espaciales del equipo (Jarunghammachote & Dutta, 2007). Estos modelos relacionan las variables de entrada con las de salida, predicen la máxima conversión posible y la eficiencia teórica del proceso en función del tipo de biomasa, la relación agente-biomasa y la

temperatura de procesamiento. En el presente trabajo se utilizó el método de Newton Raphson Multivariable. El balance de masa entrega tres ecuaciones lineales que son útiles en la zona de oxidación y en la zona de reducción. El equilibrio termodinámico dispone de dos ecuaciones, una lineal y otra no lineal del balance de energía.

Para el modelo empleado en este estudio, se considera a todas las especies como gases ideales y las reacciones se dan a presión atmosférica. De esta forma, se obtienen las dos ecuaciones restantes necesarias para resolver el modelo, mediante el planteamiento de las constantes de equilibrio para las reacciones consideradas. A partir de los datos de los análisis finales de la biomasa, la composición indicada define una madera de fórmula empírica:



La relación aire-combustible puede ser calculada para un combustible con una fórmula química ($C_z H_x O_y N_L$) dada por la siguiente ecuación así (Passandideh-fard, Vaezi, & Moghiman, 2008) :

$$\text{Aire}/_{comb} = (Z + 0.25X - 0.5Y) \quad (2)$$

Para la gasificación se necesita solo el 30% del aire estequiométrico.

Considerando el sistema complejo de reacciones que se llevan a cabo dentro del gasificador, para que el modelo de equilibrio sea capaz de estimar correctamente los rendimientos de producción de los compuestos que conforman el gas de síntesis, es necesario seleccionar las reacciones más representativas del proceso. Para el modelo en este estudio, el equilibrio termodinámico se supuso para todas las reacciones químicas en la zona de gasificación. Todos los gases se asumieron como ideal y todas las reacciones tienen lugar a presión 1Atm. La relación entre las constantes de equilibrio, K , para las ecuaciones 3 y 4 se pueden escribir así:

$$0 = K1 (\eta_{CO} * \eta_{H2O}) - (\eta_{CO2} * \eta_{H2}) \quad (3)$$

$$0 = K2 (\eta_{H2})^2 - (\eta_{CH4}) * (\eta_{Total}) \quad (4)$$

Donde $K1$ y $K2$ son las constantes de equilibrio para la reacción de desplazamiento de agua-gas y la reacción de meta nación, respectivamente.

A partir de los datos de los análisis elementales de la biomasa, en la tabla 1 se muestra la composición final y la fórmula química de tres tipos diferentes

de biomasa con porcentajes de humedad (W) de 8.6% para la cascarilla de arroz, de 15% para el bagazo de caña y para la madera con un 27.5%.

Tabla 1. Análisis elemental y fórmula química para la biomasa.

BIOMASA	C%	H%	O%	N%	FORMULA QUIMICA
Madera43	52.5	6.16	41.24	0.10	CH _{1.40} O _{0.59} N _{0.0017}
Cascarilla de arroz44	42.5	6	36.2	0.21	CH _{1.7H} O _{0.64} N _{0.0042}
Bagazo de caña45	41.3	4.99	36.4	0.14	CH _{1.45} O _{0.66} N _{0.0029}

Para encontrar los valores del número de moles de las especies consideradas en este estudio; se toma una temperatura de gasificación inicial y se calculan los valores de K1 y K2. La implementación numérica se realiza en el software Scilab y de esta forma se obtienen los valores de la composición del gas para cada temperatura de gasificación considerada. Es así como usando datos experimentales, la simulación permite optimizar la operación o el diseño. Además, proporciona información sobre las condiciones extremas de funcionamiento donde los experimentos son difíciles de realizar (Felisart, 2014).

En el presente trabajo el equilibrio termodinámico fue evaluado en rango comprendido entre los 800 K y 1200 K. siendo este el intervalo de temperatura donde comienza hacerse notorio la conversión del carbón y producirse las demás reacciones para completar el proceso de gasificación. La composición del gas obtenido para la madera. El resultado obtenido en la figura 1, destaca el rango de temperatura comprendido entre los 1050K y los 1150K, en el cual se consigue la mayor producción de H₂, se considera que la reacción de desplazamiento agua- gas es exotérmica y ese caso la constante de equilibrio se reduce a medida que se incrementa la temperatura. Si las constantes de equilibrio (K1 y K2) toman valores negativos se invierte la reacción, reduciendo el contenido de H₂ y aumenta la cantidad de H₂O.

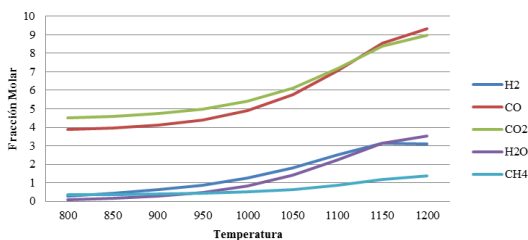


Fig. 2. Composición del gas obtenido para la madera

La composición del gas obtenido para la cascarilla de arroz y el bagazo de caña respectivamente. Se observa en las figuras 2 y 3 que la fracción molar producida de CO en la cascarilla de arroz en 800K es de aproximadamente de 4, 0 levemente mayor comparado con el bagazo de caña donde la fracción molar es de 3.8 y menor para la madera que a esa misma temperatura está por encima de 4.2 aproximadamente. La fracción molar para el metano (CH₄) es de 0.5 haciéndose casi que constante a lo largo del aumento de la temperatura. El CH₄ cuando alcanza el punto de temperatura de 1200K obtiene una fracción molar de 1.5 en cada gas producto para los tres tipos de biomasa utilizados.

En donde se tienen en cuenta el efecto de la humedad en la composición del gas para cada una, la biomasa utilizada en el punto de temperatura de 1200K, el hidrogeno aumenta paralelamente aumenta la humedad de la biomasa, de igual manera aumenta los contenidos de agua en el gas producto en el orden del 15%, disminuyendo los contenidos de CO, por otro lado el CH₄ permanece casi que constante al variar la humedad pero con fracciones molares bajas alrededor de 0.017.

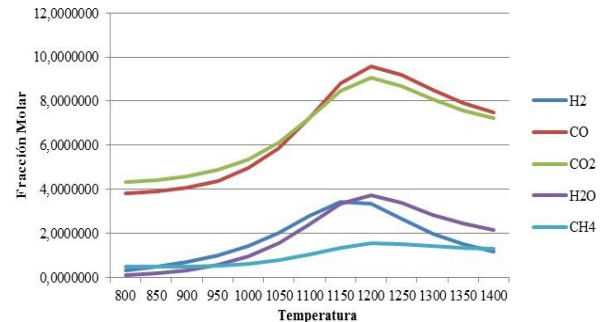


Fig. 3. Composición del gas obtenido para la cascarilla de arroz.

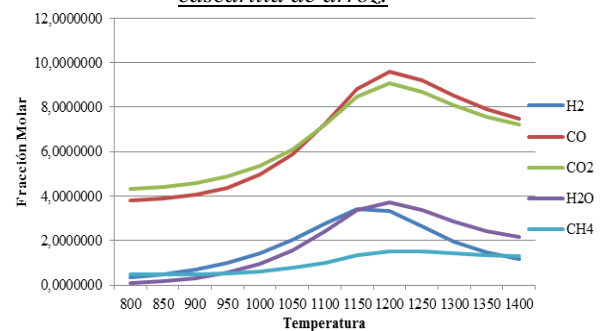


Fig. 4. Composición del gas obtenido para el bagazo de caña de azúcar.

4. DISCUSIÓN

El proceso de gasificación y de pirolisis está íntimamente relacionado entre sí, es decir, al ser procesos consecuentes las variables consideradas

en el proceso de pirolisis tienen gran incidencia en el producto obtenido y en el desarrollo del proceso de gasificación. En este capítulo se presentan aspectos importantes del desarrollo del proceso de gasificación y la descripción específica del proceso a emplear en este estudio. La primera parte describe el comportamiento de los parámetros que intervienen en el proceso de gasificación, la segunda parte es seleccionar y aplicar el modelo matemático que permita hacer análisis de la gasificación y la última parte es mostrar los resultados que arrojados por la simulación del modelo. Al final se pudo determinar la composición del gas pobre resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones de equilibrio, desplazamiento de agua-gas y metanación por medio de la programación del método numérico de Newton Raphson en el software libre Scilab.

5. CONCLUSIONES

Para la formulación del modelo teórico se tuvo en cuenta el balance de masa, aportando tres ecuaciones lineales para formar un sistema, el cual se complementa con el aporte de dos ecuaciones del equilibrio termodinámico con las reacciones de desplazamiento de agua-gas y de metanación, siendo esta última una ecuación no lineal. La solución del sistema no lineal se desarrolla por el método iterativo de Newton Raphson multivariables. Para obtener los resultados de las 5 incógnitas generadas se programó el método iterativo en el software SCILAB que permite graficar y simular el proceso. La humedad es uno de los parámetros más importantes dentro del proceso de gasificación. Para el punto de temperatura de los 800K, la humedad, que ha sido variada en el rango de 20% hasta 40% (0.2 – 0.4), no produce significativos cambios en los componentes del gas permaneciendo casi que constantes por ser un punto con temperatura relativamente baja. Cosa contraria sucede cuando la temperatura está en 1200K, donde cada componente realiza considerados cambios. El aumento de la humedad (W), significa cambiar propiedades del gas producto, es decir, si se incrementa en un 40%, se aumentarían los contenidos de H₂O, disminuyendo el poder calorífico del gas producto.

La temperatura del proceso es otro parámetro importante dentro de la gasificación de biomasa. Comprende altas temperaturas para realizar la conversión de la materia prima. El punto de temperatura que arroja las mejores características está alrededor de 1200K, haciéndose más notorio

los aumentos en el contenido de elementos importantes con CO y H₂.

La formulación del modelo teórico exige la simulación del proceso para evaluar las condiciones de operación, permitiendo optimizar el funcionamiento del sistema de gasificación. El presente trabajo se limita a la biomasa de madera con fórmula química (C_zH_xO y NL) basado en la alimentación del gasificador, el modelo no tiene en cuenta la formación de alquitrán e hidrocarburos superiores y tampoco el cambio de fase en el proceso de gasificación.

Referencias

- Arteaga-Pérez, L. E., Casas-Ledón, Y., Cabrera-Hernández, J., & Machín, L. R. (2015). Gasificación de biomasa para la producción sostenible de energía. Revisión de las tecnologías y barreras para su aplicación. *Afinidad*, 72(570), 138–145. <http://doi.org/10.1088/0957-4484/22/37/375602>
- Barajas Peñaranda, F. Y., & Gelves Arocha, O. (2013). *Diseño y Construcción de un gasificador para el aprovechamiento energético de la Biomasa residual forestal de la Universidad Industrial de Santander*. Bucaramanga.
- Blanca, M., & García, R. (2005). *Estudio Exploratorio de la Gasificación de Biomasa para la producción de hidrógeno*. <http://doi.org/dfgdfg>
- Castaño Uribe, C., Zca Subdirector de Meteorología, J., Andrade, A., Lucia Ospina, O., Alejandra Anzola García, M., González, Y., & Fernando Ruiz Mario Rodríguez Mario Esteban Silva Edición Patricia Parada, C. (n.d.). *Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales- IDEAM*.
- Díaz Sánchez, H. (2013). *Análisis y simulación de un reactor de gasificación usando dinámica de fluidos computacional*.
- Diyoke, C., Gao, N., Aneke, M., Wang, M., & Wu, C. (2018). Modelling of down-draft gasification of biomass – An integrated pyrolysis, combustion and reduction process. *Applied Thermal Engineering*, 142(April), 444–456. <http://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.06.079>
- Felisart, B. (2014). *Simulación fluido-térmica de un reactor de gasificación de lecho fijo descendente*.
- Huang, H. J., & Ramaswamy, S. (2009). Modeling biomass gasification using thermodynamic

- equilibrium approach. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 154(1–3), 193–204.
<http://doi.org/10.1007/s12010-008-8483-x>
- Jarunghammachote, S., & Dutta, A. (2007). Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. *Energy*, 32(9), 1660–1669.
<http://doi.org/10.1016/j.energy.2007.01.010>
- JEG Plaza, MAR Nuñez, (2017) Formación en competencias específicas para la industria del software colombiano. Experiencias del uso del aprendizaje basado en proyectos. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, ISSN: 1692-7257
- L Tangarife, M Sánchez, M Rojas (2017). Modelo de interventoría de tecnologías de información en el área de conocimiento de la gestión del alcance de PMBOK® y alineado con ISO 21500 y COBIT®. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, ISSN: 1692-7257.
- Passandideh-fard, M., Vaezi, M., & Moghiman, M. (2008). on a Numerical Modle for Gasification of, (January), 2–6.
- O Suarez, C Vega, E Sánchez, A Pardo. (2018) Degradación anormal de p53 e inducción de apoptosis en la red P53-mdm2 usando la estrategia de control tipo pin. *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, ISSN: 1692-7257
- Ramirez Rubio, S., Sierra, F. E., & Guerrero, C. A. (2011). Gasification from waste organic materials | Gasificación de materiales orgánicos residuales. *Ingenieria E Investigacion*, 31(3), 17–25.
- AB Niño (2018) Micro turbina Peltón, una solución real de energía para zonas no interconectadas (ZNI). *Revista Colombiana de Tecnologías de Avanzada*, ISSN: 1692-7257
- Sánchez Morales, C. (2013). Cálculo de una tarifa de alimentación para instalaciones fotovoltaicas residenciales en Colombia. *Semestre Económico*, 16(34), 13–40.
- Xiang, X., Gong, G., Shi, Y., Cai, Y., & Wang, C.(2018). Thermodynamic modeling and analysis of a serial composite process for biomass and coal co-gasification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(October 2017), 2768–2778.
<http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.008>
- Yang, Y. B., Sharifi, V. N., & Swithenbank, J. (2004). Effect of air flow rate and fuel moisture on the burning behaviours of biomass and simulated municipal solid wastes in packed beds. *Fuel*, 83(11–12), 1553–1562.
<http://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.016>