



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Gassificazione di biomasse in acqua supercritica: Stato dell'arte

*Massimo Migliori, Girolamo Giordano*

UNIVERSITÀDELLACALABRIA



Report RdS/2011/136

## STATO DELL'ARTE DELLA GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE IN ACQUA SUPERCRITICA

Massimo Migliori, Girolamo Giordano (Università della Calabria, Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali)

Luglio 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Studi sulla produzione elettrica locale da biomasse a scarti

Responsabile Progetto: Angelo Moreno, ENEA

### *Premessa*

La presente relazione riporta i risultati delle attività di ricerca bibliografica relativa al processo di gassificazione di biomasse in presenza di acqua in condizioni supercritiche (SCWG). L'obiettivo dello studio della letteratura è quello di ricavare un quadro completo circa le tecnologie ed i processi che prevedono la gassificazione di biomassa (o substrati modello) in condizioni supercritiche. Dopo una breve descrizione delle caratteristiche chimiche delle biomasse, sono riportati [1]:

- Cinetica e meccanismi di reazione;
- Catalisi;
- Condizioni di reazione;
- Difficoltà operative.

### ***Cinetica e meccanismi di reazione***

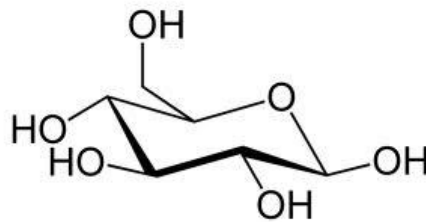
Il fabbisogno energetico è attualmente soddisfatto basandosi essenzialmente sullo sfruttamento dei combustibili fossili, quali carbone, petrolio e gas naturale, i quali rappresentano una risorsa naturale non rinnovabile e sono tra i principali responsabili delle alterazioni del clima e dell'ambiente. In questo scenario le prospettive di affrancamento dall'uso di tali fonti di energia hanno, da tempo interessato le analisi di tecnici e politici, al fine di rendere sostenibile per il Pianeta il soddisfacimento della richiesta energetica mondiale.

Al momento esistono otto fonti principali di energia sulla terra: sole, biomasse, vento, corsi d'acqua, mari o oceani, sorgenti geotermiche, energia nucleare e combustibili fossili. Escluse le ultime tre (non rinnovabili), rimangono cinque fonti note come fonti di energia rinnovabili, dal momento che esse possono essere utilizzate senza esaurirne le riserve. Tra di esse una delle più ampiamente studiata è la biomassa, in quanto un suo rinnovo è garantito fin quando continueranno a sussistere alcune semplici condizioni (energia solare e disponibilità di acqua e substrati organici). Le biomasse costituiscono una fonte energetica pulita in quanto il quantitativo di anidride carbonica emessa durante il loro utilizzo per la produzione di energia viene riassorbita durante il processo di fotosintesi. L'utilizzo delle biomasse, quindi, prevede un percorso ciclico chiuso per la CO<sub>2</sub> tra l'atmosfera e la biomassa solida. È proprio questo aspetto che differenzia le biomasse dai combustibili fossili, la cui combustione comporta rilascio di CO<sub>2</sub> non ciclicamente riassorbibile.

Il termine biomassa ha comunque un significato ben preciso e con esso vengono indicati quei materiali organici di origine vegetale o animale che non hanno subito alcun processo di fossilizzazione, utilizzabili per la produzione di energia, quali ad esempio il legname da ardere (che è tra l'altro il più comune esempio di biomassa), gli scarti delle attività agricole e dell'allevamento, le alghe, i fanghi e le acque reflue da fogne civili o attività industriali a carattere biologico, nonché la porzione dei rifiuti solidi urbani. Ma una definizione più accurata e formale è stata proposta da alcuni ricercatori in accordo con esponenti politici mondiali, tale definizione descrive le biomasse come *"tutti quei materiali organici di origine non-fossile che hanno un contenuto intrinseco di energia chimica. Essi includono tutta la vegetazione acquatica e terrestre, o meglio detta biomassa vergine, e tutta la componente organica dei rifiuti materiali, come i rifiuti solidi urbani (RSU), il liquame e i concimi di origine animale, residui agricoli e forestali, e alcuni tipi di rifiuti industriali"* [1].

Dal punto di vista chimico ogni biomassa contiene principalmente (ed in maggior quantità) carbonio, idrogeno e ossigeno e la sua formula chimica è genericamente espressa come  $C_xH_yO_z$ , in cui i coefficienti x, y e z variano e sono specifici per ogni biomassa [2].

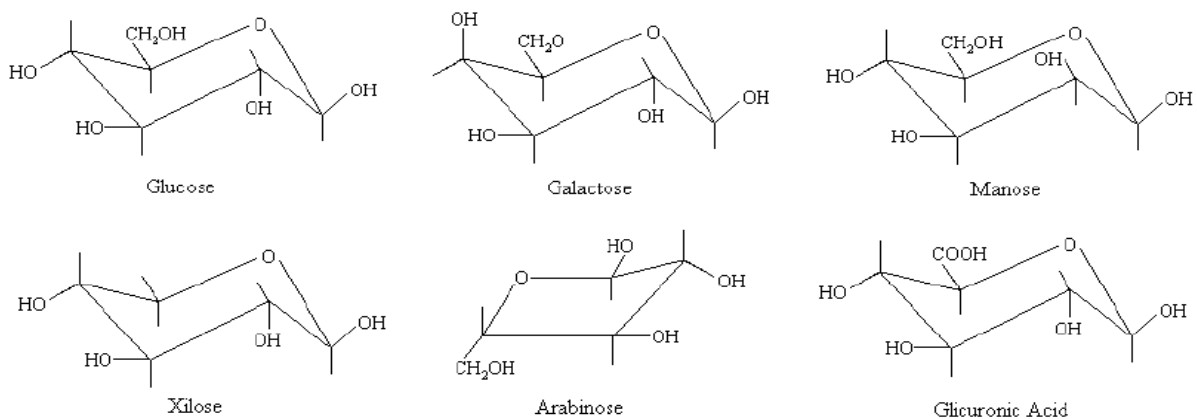
Dal punto di vista chimico, la biomassa è tipicamente composta da cellulosa, emicellulosa, lignina, e piccole percentuali di altre sostanze, tra cui minerali e molecole organiche. La cellulosa è un biopolimero lineare composto da unità di glucosio (la cui struttura chimica è mostrata in Figura 1), collegate da legami etere, con grado di polimerizzazione tra 7.000 e 10.000 [3].



**Fig.1** Struttura chimica del glucosio

A loro volta le catene di cellulosa si riuniscono per formare una struttura che mostra un succedersi di zone cristalline ed amorfe [3].

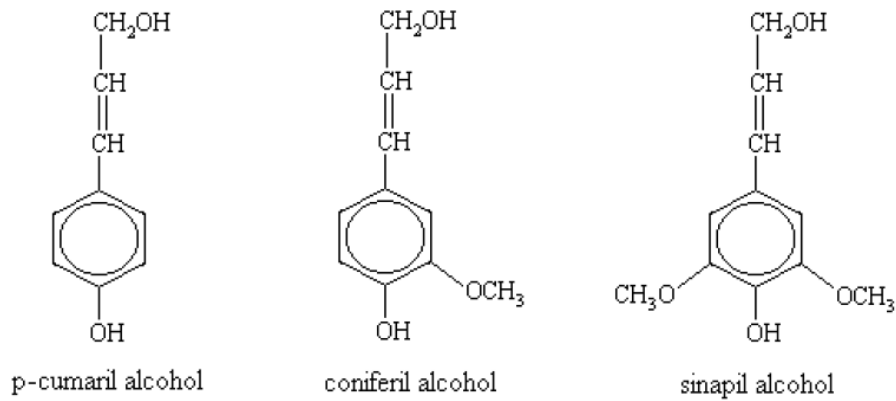
L'emicellulosa è il nome che si attribuisce, generalmente ad una classe di polimeri amorfi e ramificati costituita da esosi, pentosi e acido glicurónico. Hanno gradi di polimerizzazione bassa (50-300) ed componenti principali di emicellulosa sono mostrati nella Figura 2.



**Fig.2** Principali componenti dell'emicellulosa

La lignina è, invece una classe di polimeri "cross-linkati" che contengono anche una frazione amorfa di polimeri fenolici amorfo. Le strutture chimiche dei principali componenti della lignina

sono mostrati nella Figura 3 e la componente aromatica, contenuta in una rete tridimensionale, fornisce elevata stabilità chimica [4].



**Fig.3 Principali componenti della lignina**

Sebbene cellulosa, emicellulosa e lignina possono raggiungere fino a oltre il 90% della massa vegetale globale, possono esserci componenti aggiuntivi, in quantità rilevanti ed indipendenza del tipo di biomassa. Alcuni di questi componenti aggiuntivi possono essere particolarmente utili nel corso dei trattamenti delle biomasse, se i loro elementi possono essere recuperati in forma utile. Per esempio, è frequente nelle biomasse la presenza significativa di azoto, fosforo e potassio. Questi elementi hanno un elevato valore commerciale e ambientale, se recuperati in forme biologicamente disponibili per l'uso come fertilizzante.

Relativamente alla categoria dei rifiuti, una classificazione esaustiva, ma soprattutto valida in tutti i contesti è impossibile e questo per due fattori principali:

- La diversa origine che essi possono avere;
- Le diverse caratteristiche chimico-fisiche che dipendono dai luoghi di produzione.

In ogni caso, volendo limitarsi ai rifiuti urbani, essi potrebbero essere classificati come [5]:

- I. *Rifiuti domestici*: che includono i residui di cibo, la carta ed i materiali di imballaggio dei prodotti di uso comune, prodotti di combustione solidi (ceneri), plastiche e materiali organici (vetro, porcellana) da oggetti rotti o dismessi.
- II. *Rifiuti di origine vegetale*: è propriamente una biomassa che viene coinvolta nel circuito di raccolta (separazione) e trattamento propria dei Rifiuti solidi urbani. L'origine è varia: dagli alberi nei parchi di città ai residui di giardinaggio;

- III. *Rifiuti commerciali*: tutti i materiali (imballaggi, scarti) che provengono dalle attività commerciali, incluse le polveri che provengono da piccole lavorazioni
- IV. *Rifiuti edilizi*: l'insieme di materiali di risulta dalle demolizioni e dalla costruzioni di manufatti in cemento o metallo (ferro-acciai)
- V. *Rifiuti industriali*: sono la categoria più difficile da descrivere in maniera concisa in quanto si tratta di tutti i rifiuti (Solidi, liquidi e gassosi) che provengono dalle attività industriali . Ovviamente una loro classificazione basata sulla composizione è improponibile dal momento che è fortemente dipendente dal tipo di attività che le origina.

In merito all'utilizzo dei rifiuti nei processi di gassificazione (o di valorizzazione energetica in generale) è chiaro che l'origine dei rifiuti influenza la composizione e con essa la loro processabilità [6].

### ***Cinetica e meccanismi di reazione***

La ricerca relativa allo studio cinetico ed ai meccanismi di reazione è estremamente complessa e, nonostante la sua importanza ai fini della comprensione dei fenomeni chimici e del supporto alla progettazione del processo, non sono molti i risultati pubblicati in materia. Oltre alla difficoltà che deriva dalla struttura complessa dei materiali ligno-cellulosici, occorre considerare la ulteriore complessità delle interazioni chimico fisiche che avvengono in presenza di un fluido supercritico. È pertanto complesso identificare un singolo *pathway* di reazione che consenta di descrivere in maniera dettagliata ed esaustiva il meccanismo di reazione [7].

Per questo motivo, la maggior parte del lavoro pubblicato in questo campo è relativo all'utilizzo di composti modello, la cui semplicità consente di dettagliare meglio i fondamenti del chimismo della reazione, perlomeno in presenza di singole specie chimiche reagenti. In questo gruppo di reagenti sono inclusi il metanolo, l'etanolo ed il glucosio [8-14] il cui studio ha mostrato alcune caratteristiche del processo di SCWG, mentre sono stati prodotti lavori relativi alle reazioni di alcuni componenti di biomassa: cellulosa, emicellulosa e lignina [15-18]. Relativamente alle biomasse reali, non molti lavori sono stati prodotti e, in ogni caso, il meccanismo di reazione non è sufficientemente dettagliato [19].

È noto che reflui di natura organica tendono a decomporsi in fase omogenea, mentre i composti modello più piccoli (come metanolo ed etanolo), se presenti, tenderebbero a seguire meccanismi di catalisi eterogenea sulla superficie metallica del reattore. Alcuni studi hanno evidenziato gli effetti delle pareti del reattore catalitico costruite in Inconel 625 che catalizza la gassificazione del metanolo [9, 10] mentre quella del glucosio è catalizzata anche dalle superfici in lega nickel-molibdeno-cromo (Hastelloy C-276) [3].

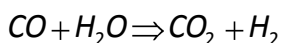
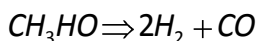
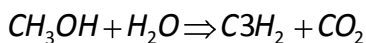
Nonostante l'importanza di conoscere l'equazione cinetica ed i relativi parametri per la progettazione di reattori, per la valutazione della distribuzione dei prodotti e dell'efficienza energetica, la letteratura è abbastanza carente in tale direzione. Sono stati proposti modelli cinetici per il glucosio [3, 13] e per la cellulosa [20], fondamentalmente focalizzati sulla conversione del reagente, senza dare adeguato risalto al chimismo che porta alla formazione delle specie gassose.

Per studi di cinetica e del meccanismo di reazione, sono stati proposti micro reattori capillari al quarzo trasparente (1 ID mm e 150 mm di lunghezza), riscaldati in un letto di sabbia, che permettono test rapidi ed economici con l'ulteriore vantaggio dell'accesso visivo alla miscela. Il



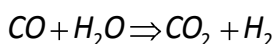
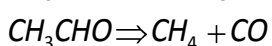
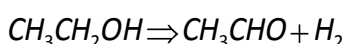
quarzo è praticamente inerte rispetto alla reazione, ed alcuni dei prodotti (catrame, char) sono visibili [7]. L'unico apparente inconveniente è sul controllo della pressione interna che non può essere misurata, ma è calcolata indirettamente. Di seguito alcuni dettagli sulle cinetiche dei principali reagenti modello:

Metanolo. La gassificazione in continuo del metanolo ha mostrato prodotti ricchi in H<sub>2</sub>, con basse concentrazioni di CO e CO<sub>2</sub> [10]. Sono ottenibili conversioni di metanolo fino al 99%, senza aggiunta di un catalizzatore, operando negli intervalli 25-45 MPa e 400-600 °C, con tempi di permanenza variabili tra 3s e 100 s ed alimentazioni acquose nell'intervallo 5-64 w/w% di alcol. La conversione aumenta sensibilmente al di sopra di 500°C o con tempi di permanenza superiori e riducendo la concentrazione in alimentazione. Inoltre è trascurabile la formazione di fuliggine e TAR [8]. In merito allo schema di reazione, è stato osservato che la concentrazione di H<sub>2</sub> in funzione del tempo di permanenza raggiunge un massimo per via della decomposizione diretta del metanolo e della reazione di *water gas shift*. La successiva diminuzione è dovuta all'incidenza della reazione di metanazione [8] mentre l'alta concentrazione di CO osservata è probabilmente dovuta al fatto che la reazione di *water gas shift* è molto più lenta a temperature più basse, evidenziando una energia di attivazione superiore rispetto alla decomposizione del metanolo. DiLeo e Savage [32] hanno suggerito uno schema che prevede anche lo *steam reforming* metanolo:



Alcune considerazioni basate sulle frazioni molari dei prodotti, inducono gli stessi autori a sostenere che lo schema proposto sia quello più vicino alla realtà.

Etanolo. La gassificazione in acqua supercritica di etanolo, nell'intervallo di temperatura 400-500 °C con una densità dell'acqua intorno a 0,20 g/cm<sup>3</sup>, produce H<sub>2</sub> e acetaldeide [11]. L'acetaldeide è l'unico componente rilevabile in fase liquida, mentre H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, oltre a piccole quantità di etilene ed etano, sono presenti in fase gassosa. Secondo gli autori, in assenza di catalizzatore, il primo passo sarebbe la deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide, seguita dalla decomposizione di in CH<sub>4</sub> e CO, con successiva reazione di *water gas shift*, secondo lo schema seguente:



La presenza di etilene tra i prodotti suggerisce un possibile step parallelo di disidratazione dell'etanolo.

Glucosio. Come riportato da Kruse [20], la distribuzione dei prodotti a diverse temperature, in termini di fase gas liquida e solida, del glucosio è molto simile a quella della cellulosa (di cui il glucosio è monomero).

Cellulosa. Essendo una delle principali componenti delle biomasse, la decomposizione della cellulosa è stata ampiamente studiata, sia in condizioni subcritiche che supercritiche [3]. La maggior parte della letteratura sembra concordare, nella sostanza, sul meccanismo di reazione proposto per la sua decomposizione. In acqua supercritica, il primo passo è la dissoluzione della cellulosa per solvatazione, successivamente le molecole solvate sono soggette a reazioni di idrolisi che, rompendo la struttura polimerica, producono glucosio ed altri oligomeri [21]. Le maggiori differenze dovute alle condizioni supercritiche sembrano riguardare fase di idrolisi in quanto, intorno al punto critico dell'acqua, vi è un cambiamento nel meccanismo di reazione di idrolisi della cellulosa, da reazione in fase eterogenea a reazione in fase omogenea [22]. La tesi proposta è che, in condizioni sub-critiche, la dissoluzione della cellulosa avviene in misura ridotta, e l'idrolisi coinvolge semplicemente la superficie del cristallo di cellulosa, piuttosto che la totalità dello stesso, cosa che avviene, in condizioni supercritiche quando la completa solvatazione rende la reazione, di fatto, completa rispetto al reagente [22].

Questo potrebbe spiegare la discontinuità osservata nella velocità di reazione nell'intorno del punto critico di acqua [4, 17]. Alle basse temperature il glucosio e gli oligomeri sembrerebbero reagire molto più velocemente dell'idrolisi della cellulosa, pertanto anche se avviene l'idrolisi, glucosio e oligomeri formati reagiscono rapidamente e non se ne trovano tracce nei prodotti. Al di sopra del punto critico, invece, l'aumento della dissoluzione favorisce la reazione di idrolisi che diventa più rapida della decomposizione del glucosio, portando a molti prodotti di idrolisi in fase liquida [15]. La reazione di idrolisi rompe legami etere per formare oligomeri: cellobiosio, cellotriosio, cellotetraosio, cellopentosio e celloesaosio e tali oligomeri tendono ad idrolizzare successivamente a singole unità di glucosio [18, 19, 23] il quale potrebbe può isomerizzare a fruttosio [13]. La completa conversione della cellulosa in glucosio/fruttosio è molto rapida e può avvenire a temperature fino a 400 °C in 0,05 s [3, 17].

Glucosio e fruttosio subiscono una serie di reazioni:

- Disidratazione verso 5-HMF;
- Condensazione ad eritrosio o glicolaldeide;
- Idrolisi, per formare levoglucosano;
- Generazione di diidrossiacetone [4, 23].

Le fasi che portano alla formazione di gas sono le reazioni di decomposizione degli alcoli leggeri, acidi carbossilici, aldeidi e chetoni a formare CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>. La presenza di TAR si può riscontrare durante la decomposizione di 5-HMF a polifenoli. Al fine di evitare la formazione di TAR, o il 5-HMF deve decomporsi rapidamente, oppure i polifenoli formati devono decomporsi verso composti a basso peso molecolare. L'acqua in condizioni supercritiche favorisce la solvatazione e di conseguenza, la conversione dei polifenoli.

Il gas formato è composto principalmente da CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> e CO [9]. Una volta che le specie gassose si formano, hanno luogo le classiche reazioni di *water gas shift*, metanazione ed idrogenazione. In condizioni supercritiche, vi è un significativo aumento della resa in di H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> a svantaggio del monossido di carbonio [21], principalmente per via dell'aumento della *water gas shift*.

La velocità di formazione di CO è più veloce della *water gas shift* a basse temperature, dal momento che è noto come tale reazione proceda poco a basse temperature e che la sua costante di equilibrio diminuisce con l'aumentare della temperatura in fase gassosa [24]. Tuttavia, al disopra di 700°C la reazione di *water gas shift* diventa molto veloce ed aumenta rapidamente il tenore di H<sub>2</sub>. Pertanto, in assenza di catalizzatori, è necessario aumentare la temperatura per migliorare la resa in idrogeno per gassificazione in condizioni supercritiche.

Emicellulosa. L'aspetto più rilevante dell'emicellulosa è la presenza di catene laterali e gruppi quali l'acido glucuronico e acido acetico, che inibiscono la formazione di legami idrogeno. Questo rende molto più disponibile l'emicellulosa all'idrolisi e quindi, molto più solubile in acqua rispetto alla cellulosa. Questo è vero solo, però, se l'emicellulosa è separata dalla componente vegetale, quale la lignina, cui, all'interno della pianta, l'emicellulose è prevalentemente legata da legami covalenti. L'emicellulosa si scinde a formare un certo numero di monosaccaridi, il più diffuso dei quali è lo xilosio (a 5 atomi di carbonio) [21].

Lignina. Anche nel caso della lignina, la decomposizione in acqua supercritica inizia attraverso l'idrolisi e la formazione di composti fenolici. Sebbene se la sua struttura aromatica fornisca alla lignina una elevata stabilità termica, la maggior parte delle connessioni tra i monomeri sono ponti etere, e l'idrolisi porta alla scissione di tali legami con l'aggiunta di una molecola di acqua per ogni legame spezzato. Inoltre, le basse energie di attivazione suggeriscono che la degradazione della lignina potrebbe essere realizzata a temperature inferiori a 200°C e questo sembrerebbe indicare che la struttura macromolecolare della lignina può essere facilmente dissolta. In realtà, questo non viene avviene, essenzialmente per via dell'attività chimica dei frammenti a basso peso

molecolare che si ottengono (formaldeide e catecoli), la cui ri-condensazione porta a composti ad alto peso molecolare che corrispondono ai residui solidi [23, 25], con conseguente bassa resa in gas [23].

## ***Catalisi***

La riduzione del fabbisogno energetico per il processo di SCWG è un risultato necessario per rendere il processo praticabile. I catalizzatori possono essere usati per ridurre la temperatura e la pressione necessaria per condurre la reazione e molti di essi sono stati testati per composti e biomasse modello. La letteratura è abbastanza concorde su come ottenere la completa conversione catalitica della biomassa e la teoria è incentrata sulla capacità del catalizzatore di gassificare intermedi reattivi che si formano dall'idrolisi e dalla disidratazione dell'alimentazione. La gassificazione di tali intermedi (molecole idrosolubili: essenzialmente fenoli e furfuroli [26]), deve essere abbastanza veloce per evitare la formazione di materiali polimerici e ridurre in tal modo il rischio di char.

Un buon catalizzatore dovrebbe essere in grado rompere il legame C-C, soprattutto nel caso di apertura di anelli aromatici (fenoli), oltre ad essere capace di dissociare l'acqua per produrre O e OH intermedi reattivi adsorbiti sulla superficie del catalizzatore. Questi radicali, combinandosi con i frammenti di composti organici adsorbiti, rilasciano CO e CO<sub>2</sub> mentre gli atomi di idrogeno adsorbiti (provenienti sia dall'acqua che dagli intermedi) si combinano per formare H<sub>2</sub>. Queste sono alcune delle caratteristiche che un buon catalizzatore di gassificazione deve avere, oltre a favorire il raggiungimento dell'equilibrio per le reazioni di *water gas shift* e l'idrogenazione di CO e CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O [26].

I catalizzatori vengono utilizzati non solo per aumentare la velocità di una reazione chimica desiderata (attività), ma anche per guidare la distribuzione del prodotto verso quello desiderato (selettività). Pertanto, un catalizzatore può ancora essere utile, in caso di termodinamica sfavorevole, se il raggiungimento dell'equilibrio chimico non è l'obiettivo principale [26].

Nel caso di fluidi supercritici, occorre considerare che l'esecuzione di un esperimento in assenza di mezzi catalitici è complicata da una serie di fattori connessi alle alte pressioni utilizzate:

- Le pareti del reattore possono agire come catalizzatori eterogenei;
- Sali alcalini presenti nella biomassa reale possono agire come catalizzatori omogenei;
- Prodotti di corrosione dal reattore (ioni di metalli di transizione come Ni, Fe e Cr) possono agire come catalizzatori eterogenei [28].

I metalli sono tipici catalizzatori per il processo di SCWG, perché favoriscono un elevato livello di conversione dei composti carboniosi a gas in condizioni di temperatura relativamente bassa [7]. Come già accennato, anche le pareti metalliche del reattore possono agire da catalizzatore e pochi studi sono stati condotti utilizzando un reattore di materiale inerte (capillari di quarzo),

gassificando glucosio [27], metanolo e fenolo [29]. Nel caso di composti modello più complessi (cellulosa e lignina) dati in assenza di attività catalitica non sono disponibili e questo ostacola la comprensione e la quantificazione degli effetti dei veri catalizzatori aggiunti ai sistemi di SCWG. Di seguito alcuni risultati ottenuti aggiungendo i più comuni catalizzatori.

Catalizzatori alcalini. Le condizioni basiche promosse dai catalizzatori alcalini aumentano la velocità di alcune delle reazioni coinvolte nella gassificazione. Con  $\text{NaCO}_3$ , la degradazione della cellulosa inizia a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , accelerando la formazione di prodotti liquidi dalla cellulosa [16], mentre altri catalizzatori alcalini hanno mostrato un effetto deprimente sulla temperatura iniziale di degradazione della cellulosa [21].

Sali alcalini di solito promuovono la scissione di legami C-C [21] e hanno la capacità di prevenire la formazione di materiale catramoso migliorando così l'efficienza di gassificazione [22].  $\text{NaOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$  e  $\text{KOH}$  attaccano in maniera drastica, anche sotto i  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , carboidrati in forma monomerica e dimerica, come glucosio, fruttosio o cellobiosio [7]. Una volta formati i prodotti gassosi, le specie basiche influenzano la composizione della miscela in quanto promuovono la *water gas shift*, aumentando le rese in  $\text{H}_2$  ed il tenore di  $\text{CO}_2$  a detrimento della  $\text{CO}$  [4, 21, 30, 31]. Qualche lavoro che mostra l'utilizzo di catalizzatori alcalini per gassificare paglia, riportando risultati di gassificazione completa utilizzando catalizzatori alcalini in reattore batch a  $773\text{K}$ ,  $35\text{ MPa}$  e con un tempo di reazione di  $120\text{ minuti}$ , ottenendo soprattutto  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  [25]. Tuttavia, l'uso di catalizzatori alcalini in fase omogenea rende più difficile la fase di separazione del catalizzatore dai prodotti, il che potrebbe rendere il processo economicamente poco sostenibile [33].

Catalizzatori a base di nichel. È noto come il Nichel migliori notevolmente le rese di gassificazione, anche in condizioni subcritiche e la gassificazione di cellulosa condotta in condizioni prossime a quelle supercritiche ( $350\text{ }^\circ\text{C}$  e  $16,5\text{ MPa}$ ) con un catalizzatore di nichel in forma ridotta ha impedito la formazione di char e ha portato alla gassificazione del carbone fino al  $70\%$  [28].

Il nichel è utilizzato ampiamente nel processo di SCWG essendo noto per sopprimere in gran parte la formazione di TAR e per promuovere la reazione di *water gas shift*, la metanazione e le reazioni di idrogenazione, portando ad una maggiore resa in gas, in particolare  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  [34, 35]. In relazione alla cellulosa, i catalizzatori a base di nichel presentano una temperatura di inizio decomposizione tra i  $260$  e  $320\text{ }^\circ\text{C}$ , con significativa produzione di gas [15]. Mentre, relativamente alla lignina, essa può essere gassificata completamente ad una temperatura più bassa di  $470\text{ K}$ , sia pur in presenza di un quantitativo elevato di catalizzatore ( $1,2\text{ g}$  di catalizzatore /  $\text{g}$  biomassa) [34].

Il problema principale associato al nichel è, come noto la sua tendenza alla disattivazione [34] anche se l'utilizzo nella forma ridotta diminuisce il problema specie se si ricorre all'aggiunta di un altro metallo che rallenta la sinterizzazione e la disattivazione [26]. Catalizzatori metallici stabili a base di nichel sono stati sviluppati impregnando con metalli promotori catalizzatori standard a base di nichel. I metalli utilizzati sono stati di rame, argento e stagno, (utilizzati fino al 1% in peso). Ciò ha consentito di prolungare fino a 100 ore di utilizzo al vita del catalizzatore. L'uso di nichel Raney consente di raggiungere elevati rendimenti in CH<sub>4</sub> nella gassificazione del legno , producendo un acqua praticamente priva di TAR. Inoltre, l'aggiunta di Sn riduce significativamente il tasso di formazione di CH<sub>4</sub> senza influenzare la velocità di formazione H<sub>2</sub> [36]. L'effetto benefico di Sn sulla selettività per la produzione di H<sub>2</sub> può essere attribuito dalla presenza di Sn sui siti che presentano difetti, promuovendo la formazione di una lega superficiale Ni-Sn che può, quindi, sopprimere la reazione di metanazione. E 'anche possibile che la reazione di metanazione venga depressa dalla presenza di Sn sulla superficie in forma di lega Ni<sub>3</sub>Sn [36]. L'utilizzo combinato di Sn e Nichel Raney ha consentito di ottenere prodotti di gas con composizione molare H<sub>2</sub> (50-70%), CO<sub>2</sub> (30-40%) e alcani (2-11%), con leggero aumento del deposito carbonioso.

Zirconia. Recentemente sono stati condotti studi che hanno evidenziato come ZrO<sub>2</sub> sia un catalizzatore efficace per la decomposizione di composti carbonilici (come l'acido carbossilico) in acqua supercritica. Dal momento che la decomposizione delle biomasse come il glucosio e cellulosa in acqua supercritica produce intermedi quali aldeidi e chetoni, la resa di H<sub>2</sub>, potrebbe essere promossa utilizzando zirconia come catalizzatore, sebbene l'effetto sia minore di alcuni catalizzatori alcalini [31, 33]. Per il glucosio e cellulosa l'efficienza di gassificazione con zirconia è doppia rispetto al caso in assenza di catalizzatore [33]. Per la lignina, le rese di H<sub>2</sub> sono quasi il doppio rispetto a quello senza catalizzatore [31].\

Rutenio. Il rutenio è un catalizzatore attivo per la gassificazione di cellulosa, lignina, formaldeide e anche biomassa reale [37] con prestazioni migliori rispetto altri catalizzatori come NaOH e Ni/AlO<sub>3</sub> [7]. In realtà, rutenio supportato su carbonio ha mostrato maggiore attività rispetto al nichel e altri metalli quali rodio, palladio e platino [25]. Tale efficacia è probabilmente una conseguenza della elevata attività del rutenio nel rompere legami C- C [25] e rompendo questi legami si ottiene la gassificazione di intermedi reattivi quali la formaldeide, che altrimenti parteciperebbero a reazioni di cross-linki formare solidi [30, 38]. Il rutenio ha mostrato stabilità a lungo termine se usato in gassificazione del fenolo come composto modello, specialmente con in forma supportata su carbonio.

### **Condizioni di Reazione**

Dalla letteratura è possibile ricavare l'effetto dei principali parametri, quali la concentrazione di biomassa e la temperatura sui prodotti della reazione di SCWG [39], per come dettagliato nel seguito.

Concentrazione. La concentrazione è una variabile importante dal momento che, spesso, la resa del processo di gassificazione diminuisce all'aumentare della concentrazione di biomassa in alimentazione. Il fenomeno, nel caso del metanolo, è stato spiegato con la saturazione dei siti attivi nella parete del reattore [7]. Il glucosio è gassificato completamente in reattori tubolari solo in piccole concentrazioni: 0,001 M e 0,1 M (600 ° C e 24,6 MPa) [7, 22]. Concentrazioni inferiori a 0,6 M, così come i tempi di permanenza di almeno 60 s, evitano la formazione di fuliggine e di TAR [16], mentre concentrazioni superiori comportano un calo significativo (10-15%) della resa in H<sub>2</sub> [7]. Tuttavia, al fine di un uso commerciale, è necessario condurre il processo a più alte concentrazioni di biomassa [9], dal momento che basse concentrazioni lo renderebbero economicamente svantaggioso [40].

La concentrazione gioca un ruolo rilevante anche per il miglioramento della selettività. Nel caso del metanolo, alte concentrazioni di reagente diminuiscono l'incidenza della reazione di *water gas shift* con aumento di CO e diminuzione di CO<sub>2</sub>. È stata, inoltre osservato una diminuzione di selettività verso H<sub>2</sub>, all'aumentare della concentrazione. Sono state, infine osservati sensibili aumenti nella formazione dei solidi all'aumentare della concentrazione di reagente [28], talvolta fino a fenomeni di *plug* del reattore [41].

Temperatura. La temperatura ha un forte effetto sulla distribuzione dei prodotti. All'aumentare di T, i solidi tendono ad essere consumati, mentre la formazione di fase liquida e di oli passa per un massimo e si assiste all'aumento della formazione del gas [15, 16, 21]. Questo sembrerebbe suggerire che il percorso di reazione sia del tipo solidi → liquidi → gas e che sia promosso dall'aumento della temperatura.

Ad alte temperature, lo *steam reforming* del metano CH<sub>4</sub> procede verso rese migliori in H<sub>2</sub> a scapito di CH<sub>4</sub> [42]. Nell'intervallo di temperatura 873-973 K e 25-30 MPa, il glucosio può essere completamente gassificato a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> entro 140 s [25]. In un reattore a letto impaccato, con catalizzatore carbonio attivo, la gassificazione di guscio di noce di cocco (600-650 °C, 25,5-34,5 MPa) ha mostrato le seguenti composizioni H<sub>2</sub> (64%), CO<sub>2</sub> (33%), CH<sub>4</sub> (2%) e CO (1%). Aumentando la temperatura di reazione sopra 650 °C, le rese di H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> aumentano significativamente, mentre



la resa di CO diminuisce perché è un forte impatto della reazione di *water gas shift*. Il rendimento in CH<sub>4</sub> si rivela, invece, sostanzialmente indipendente [7].

Densità dell'acqua. La densità dell'acqua è probabilmente il parametro più importante quando si opera in condizioni supercritiche ed influenza l'interazione tra catalizzatore e reagenti. Si ritiene le velocità di reazione e le composizioni di equilibrio possano essere controllate cambiando densità dell'acqua. Ad alte densità dell'acqua, è incrementata la rottura della lignina per la produzione di olio e gas, presumibilmente per effetto di incremento dell'idrolisi [26]. È stato dimostrato, per la gassificazione di alchilfenoli, cellulosa e lignina, che rese di gas quali CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> aumentano fino a densità dell'acqua pari a 0,2 g/cm<sup>3</sup>, per rimanere poi costanti. È stato ipotizzato che una maggiore presenza di molecole di acqua nell'unità di volume favorisce la formazione di CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> da composti alchilici [30, 42, 43]. Sato et al. [42] hanno mostrato come l'efficienza di gassificazione diminuisca quando la densità aumentata oltre 0,4 g/cm<sup>3</sup>, motivando il fenomeno attraverso il principio di Le Chatelier [26].

Velocità di riscaldamento. La velocità di riscaldamento è un parametro rilevante nei processi di SCWG dal momento che influenza fortemente la transizione di fase e, nel caso di riscaldamenti lenti, favorisce condizioni eterogenee per l'idrolisi. Aumentando la velocità di riscaldamento si supera più rapidamente il punto critico dell'acqua, con rapida dissoluzione della biomassa e raggiungimento di condizioni di reazione in fase pseudo-omogenea. Questo spiega come incrementando la velocità di riscaldamento si ottengano rese in gas più elevate [15]. Del resto è stato osservato, nella gassificazione del legno, come riscaldamenti lenti tendano a favorire la formazione di composti refrattari quali coke / char, con produzione di CH<sub>4</sub>, piuttosto che di H<sub>2</sub> [7, 44].

Ossidazione parziale. È stato osservato che l'introduzione di O<sub>2</sub> per eseguire l'ossidazione parziale migliora i rendimenti H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> in ogni momento [31]. L'aggiunta di perossido di idrogeno alla miscela in SCW, migliora l'efficienza della gassificazione. Ma se la concentrazione di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è troppo elevata, ha luogo l'ossidazione totale del gas prodotto ad acqua e anidride carbonica [22], con conseguente riduzione del valore energetico del prodotto.

### ***Problematiche operative***

Questa sezione descrive i principali problemi che sorgono quando si opera in condizioni supercritiche ed alcune delle soluzioni che sono state utilizzate.

*Plugging del reattore.* Uno dei problemi principali è il plugging del reattore che di solito porta allo spegnimento dei reattori tubolari operati in continuo [9]. Le cause sono imputabili alla precipitazione delle impurità inorganiche delle materie prime [12, 22], mentre la precipitazione di sali è principalmente un problema che si manifesta nei sistemi catalizzati a letto fisso. Altre cause di plugging sono le piccole dimensioni dei sistemi da laboratorio e la formazione di CHAR nella sezione di riscaldamento oltre che l'accumulo di cenere all'interno del reattore [45].

Per evitare il fenomeno sono state proposte diverse soluzioni. Una è il pretrattamento della biomassa, anche per consentire prolungare la vita dei catalizzatori, rimuovendo alcuni componenti alcalini, attraverso la preparazione di uno slurry di biomassa in un range di temperatura 150-200 °C. Un'altra possibilità è l'utilizzo di reattori multipli prevedendo un sistema di rimozione dei residui tramite una procedura di pulizia con acqua, aria e una spazzola di metallo morbido, dopo un certo tempo di funzionamento. Alcuni propongono anche la pulizia con perossido di idrogeno [39].

*Alimentazione in pressione.* La difficoltà impiantistica legata all'alimentazione di biomassa in condizioni di alta pressione [46], è amplificata dalla scala ridotta degli apparati sperimentali comunemente utilizzati [10]. Sono state proposte differenti soluzioni: anche usando i gel di amido con pompe specifiche per cementi, alimentazione di biomassa pre-idrolizzata, alimentazione priva di solidi o pompando acqua contro un pistone contenente la biomassa in sospensione [26]. Un gruppo di ricerca utilizza l'alimentazione di un gel di amido nel quale disperde la biomassa in forma di polvere [10, 14, 39].

Per i sistemi eserciti in continuo, esistono limitazioni delle tradizionali pompe ad alta pressione. In generale, vi è un limite del tenore di sostanza secca che queste pompe possono trattare con un rapporto biomassa/acqua che, di solito, è al massimo pari al 20% in dipendenza del tipo di biomassa e dell'eventuale pretrattamento. L'utilizzo di acque reflue e del condensato proveniente dal processo di pirolisi ha il vantaggio di consentire il pompaggio ad alta pressione, trattandosi di soluzioni e non di sospensioni [20].

*Corrosione.* La corrosione dei materiali del reattore è un inconveniente frequente quando si opera con acqua, soprattutto se il cloro, zolfo, fosforo sono ossidati a formare gli acidi corrispondenti [47]. Eppure è noto che la corrosione è un problema ridotto, quando l'ossidazione avviene in acqua in condizioni supercritiche [20]. Ci sono evidenze di fenomeni di corrosione in diversi

esperimenti di SCWG in presenza di sali alcalini. È stata proposta [20] una teoria secondo la quale l'ambiente alcalino può attaccare lo strato protettivo di ossido di metallo sulle pareti del reattore, esponendo altro metallo che si ossida rapidamente in SCW con produzione di idrogeno. Di conseguenza si verifica il cambiamento delle proprietà del materiale (duttilità, resistenza alla trazione) che comporta un infragilimento. È stata osservata una evidente corrosione in leghe ad alto tenore di nichel (Hastelloy e Inconel 625) che, pertanto non sono molto adatte per condurre esperimenti di SCWG [29]. Alcuni studi [8] riportano la perdita di duttilità, per effetto della corrosione, nell'acciaio Inconel 625 a base di Ni (la più usata in applicazioni con acqua supercritica) conducendo esperimenti con metanolo a 25 MPa e 600°C. Sulla base dei risultati con l'acciaio al carbonio C-22 (che possiede una maggiore resistenza agli ambienti aggressivi) e acciaio Inconel 625, che le condizioni subcritiche provocano una parziale dissoluzione degli elementi della lega, e quindi, amplificano gli effetti della corrosione. Il passaggio alla condizione supercritica può causare una precipitazione degli elementi precedentemente dissolti, fino al plugging del reattore [47].

Disattivazione del catalizzatore. Quando si utilizza il nichel, la disattivazione del catalizzatore in SCWG è dovuta alla deposizione di intermedi sul catalizzatore. Le ceneri e l'accumulo di carbonio sulla parete del reattore possono anche ridurre l'accesso del reagente al catalizzatore, causando una diminuzione dell'efficacia del processo nel tempo [39].

Per il nichel l'avvelenamento è in genere, attribuito alla decomposizione per effetto dei minerali contenuti nelle materie prime. Ci sono stati tentativi di liquefare le biomasse prima della reazione in acqua supercritica ma la precipitazione dei minerali dalla biomassa è rimasto un problema rilevante che porta all'ostruzione della zona iniziale del letto catalitico

Altri problemi. Oltre alle problematiche sommariamente esposte, esistono altri problemi, essenzialmente di natura economica che sono oggetto di studio da parte di coloro che si occupano di gassificazione in acqua supercritica [22]:

- Costi capitali;
- Incidenza delle spese di pompaggio per la movimentazione dell'acqua lungo l'impianto;
- Trasferimento e recupero della potenza termica: questa tecnologia lavora ad alte temperature e si hanno esigenze stringenti di riscaldamento, anche se queste sono ridotte rispetto al fabbisogno a bassa pressione (per via dell'assenza dei fenomeni evaporativi dell'acqua). Questo rende molto importante l'ottimizzazione energetica dell'impianto, recuperando il calore dagli effluenti caldi per riscaldare i reagenti in ingresso.
- Perdita del catalizzatore in fase omogenea per via delle difficoltà di recupero;

- Ci potrebbero essere problemi nelle future fasi di *scale-up*, per via della difficoltà nel separare gli effetti catalitici delle pareti del reattore da quelli degli effettivi catalizzatori.

## Bibliografia

- [1] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology vol.3," in Encyclopedia of Chemical Technology, pp. 683-707, 2007.
- [2] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, and P.Subramanian, "A review on gasification of biomass" Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13 (1), pp. 179-186, 2009.
- [3] I. Lee, M. Kim and S. Ihm, "Gasification of Glucose in Supercritical Water." Ind Eng Chem Res, vol. 41, pp. 1182-1188, 2002.
- [4] A. Kruse, T. Henningsen, A. Sinag and J. Pfeiffer, "Biomass gasification in supercritical water: influence of the dry matter content and the formation of phenols" Ind. Eng. Chem. Res., vol. 42, pp. 3711-3717, 2003
- [5] Autori Vari, "Waste" in "Ullmann's *Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Vol. 38, pp.298-488, 2003.
- [6] Arena U., "Gasification: An alternative solution for waste treatment with energy recovery " Waste Manag., vol. 31, pp. 405-406, 2011.
- [7] Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, W. P. M. van Swaaij, B. van de Beld, D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, A. Kruse and M. J. Antal Jr, "Biomass gasification in near- and supercritical water: Status and prospects." Biomass Bioenergy, vol. 29, pp. 269-292, 2005.
- [8] N. Boukis, V. Diem, W. Habicht and E. Dinjus, "Methanol Reforming in Supercritical Water." Ind Eng Chem Res, vol. 42, pp. 728-735, 2003.
- [9] J. D. Taylor, C. M. Herdman, B. C. Wu, K. Wally and S. F. Rice, "Hydrogen production in a compact supercritical water reformer." Int J Hydrogen Energy, vol. 28, pp. 1171-1178, 2003.
- [10] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg and M. J. Antal Jr, "Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water." Ind Eng Chem Res, vol. 35, pp. 2522-2530, 1996.

- [11] T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami and O. Kajimoto, "Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst." *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, pp. 1083-1086, 2003.
- [12] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri and M. Schacht, "Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes." *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 17, pp. 145-153, 2000.
- [13] B. M. Kabyemela, T. Adschiri, R. M. Malaluan and K. Arai, "Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water." *Ind Eng Chem Res*, vol. 36, pp. 1552-1558, 1997.
- [14] D. Yu, M. Aihara and M. J. Antal Jr, "Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water." *Energy Fuels*, vol. 7, pp. 574-577, 1993.
- [15] Z. Fang, T. Minowa, R. L. Smith Jr., T. Ogi and J. A. Kozinski, "Liquefaction and Gasification of Cellulose with Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Ni in Subcritical Water at 350 DegC." *Ind Eng Chem Res*, vol. 43, pp. 2454-2463, 2004.
- [16] T. Minowa and T. Ogi, "Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst." *Catalysis Today*, vol. 45, pp. 411-416, 1998.
- [17] T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose and N. Hayashi, "Decomposition of Cellulose in Near-Critical Water and Fermentability of the Products." *Energy Fuels*, vol. 10, pp. 684-688, 1996.
- [18] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri and K. Arai, "Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water." *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 13, pp. 261-268, 1998.
- [19] Y. Matsumura, "Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan." *Energy Conversion and Management*, vol. 43, pp. 1301-1310, 2002.
- [20] A. Kruse, "Supercritical water gasification." *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, vol. 2, pp. 415-437, 2008.

- [21] A. Kruse and A. Gawlik, "Biomass conversion in water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways." *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 267-279, 2003.
- [22] Y. Matsumura, M. Sasaki, K. Okuda, S. Takami, S. Ohara, M. Umetsu and T. Adschiri, "Supercritical water treatment of biomass for energy and material recovery." *Combustion Sci. Technol.*, vol. 178, pp. 509-536, 2006.
- [23] Y. Matsumura, H. Nonaka, H. Yokura, A. Tsutsumi and K. Yoshida, "Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water." *Fuel*, vol. 78, pp. 1049-1056, 1999.
- [24] C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. 2nd Ed." pp. 554, 1991.
- [25] M. Osada, O. Sato, M. Watanabe, K. Arai and M. Shirai, "Water Density Effect on Lignin Gasification over Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water." *Energy Fuels*, vol. 20, pp. 930-935, 2006.
- [26] A. A. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Froling, M. J. Antal Jr. and J. W. Tester, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies." *Energy & Environmental Science*, vol. 1, pp. 32-65, 2008.
- [27] B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins and W. P. M. van Swaaij, "A High-Throughput Screening Technique for Conversion in Hot Compressed Water." *Ind Eng Chem Res*, vol. 43, pp. 4580-4584, 2004.
- [28] A. Loppinet-Serani, C. Aymonier and F. Cansell, "Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment." *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 486-503, 2008.
- [29] G. J. DiLeo, M. E. Neff, S. Kim and P. E. Savage, "Supercritical Water Gasification of Phenol and Glycine as Models for Plant and Protein Biomass." *Energy Fuels*, vol. 22, pp. 871-877, 2008.
- [30] M. Osada, T. Sato, M. Watanabe, T. Adschiri and K. Arai, "Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water." *Energy Fuels*, vol. 18, pp. 327-333, 2004.

- [31] M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri and K. Arai, "Catalytic effects of NaOH and ZrO<sub>2</sub> for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water." *Fuel*, vol. 82, pp. 545-552, 2003.
- [32] G. J. Di Leo and P. E. Savage, "Catalysis during methanol gasification in supercritical water." *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 39, pp. 228-232, 2006.
- [33] M. Watanabe, H. Inomata and K. Arai, "Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO<sub>2</sub> in supercritical water." *Biomass Bioenergy*, vol. 22, pp. 405-410, 2002.
- [34] T. Yoshida, Y. Oshima and Y. Matsumura, "Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water," *Biomass and Bioenergy*, pp. 71-78, 2004.
- [35] T. Yoshida and Y. Oshima, "Partial Oxidative and Catalytic Biomass Gasification in Supercritical Water: A Promising Flow Reactor System." *Ind Eng Chem Res*, vol. 43, pp. 4097-4104, 2004.
- [36] G. W. Huber, J. W. Shabaker and J. A. Dumesic, "Raney Ni-Sn Catalyst for H<sub>2</sub> Production from Biomass-Derived Hydrocarbons." *Science (Washington, DC, United States)*, vol. 300, pp. 2075-2078, 2003.
- [37] D. C. Elliott, G. G. Neuenschwander, T. R. Hart, R. S. Butner, A. H. Zacher, M. H. Engelhard, J. S. Young and D. E. McCready, "Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 7. Process Development for Catalytic Gasification of Wet Biomass Feedstocks." *Ind Eng Chem Res*, vol. 43, pp. 1999-2004, 2004.
- [38] K. C. Park and H. Tomiyasu, "Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO<sub>2</sub> in supercritical water." *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, pp. 694-695, 2003.
- [39] M. J. Antal Jr., S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu and R. J. Divilio, "Biomass Gasification in Supercritical Water." *Ind Eng Chem Res*, vol. 39, pp. 4040-4053, 2000.
- [40] R. D. Cortright, R. R. Davda and J. A. Dumesic, "Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water," *Nature*, vol. 418, pp. 964-967, 2002.



- [41] Y. J. Lu, L. J. Guo, C. M. Ji, X. M. Zhang, X. H. Hao and Q. H. Yan, "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study." *Int J Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 822-831, 2006
- [42] T. Sato, M. Osada, M. Watanabe, M. Shirai and K. Arai, "Gasification of Alkylphenols with Supported Noble Metal Catalysts in Supercritical Water." *Ind Eng Chem Res*, vol. 42, pp. 4277-4282, 2003.
- [43] M. Osada, K. Toyoshima, T. Mizutani, K. Minami, M. Watanabe, T. Adschiri and K. Arai, "Estimation of the degree of hydrogen bonding between quinoline and water by ultraviolet-visible absorbance spectroscopy in sub- and supercritical water." *J. Chem. Phys.*, vol. 118, pp. 4573-4577, 2003.
- [44] M. H. Waldner and F. Vogel, "Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification." *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, pp. 4543-4551, 2005.
- [45] Y. Matsumura and T. Minowa, "Fundamental design of a continuous biomass gasification process using a supercritical water fluidized bed." *Int J Hydrogen Energy*, vol. 29, pp. 701-707, 2004.
- [46] O. Bobleter, "Hydrothermal degradation of polymers derived from plants." *Progress in Polymer Science*, vol. 19, pp. 797-841, 1994.
- [47] P. Kritzer, N. Boukis and E. Dinjus, "The corrosion of nickel-base alloy 625 in sub- and supercritical aqueous solutions of oxygen: a long time study." *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 18, pp. 1845-1847, 1999.