



Ricerca di Sistema elettrico

Produzione di biocombustibili attraverso processo integrato di gassificazione in acqua supercritica di biomasse umide

*A. Molino, F. Nanna, V. Lauro, G. Santarcangelo,
P. Iovane, D. Macrì, A. Villone*

PRODUZIONE DI BIOCOMBUSTIBILI ATTRAVERSO PROCESSO INTEGRATO DI GASSIFICAZIONE IN ACQUA
SUPERCRITICA DI BIOMASSE UMIDE

A. Molino, F. Nanna, V. Lauro, G. Santarcangelo, P. Iovane, D. Macrì, A. Villone

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Sviluppo di sistemi per la produzione di energia elettrica da biomasse e l'upgrading dei biocombustibili

Obiettivo: Sviluppo dei sistemi di produzione di biocombustibili

Responsabile del Progetto: Vito Pignatelli, ENEA

Indice

SOMMARIO	4
1 INTRODUZIONE	5
2 ACQUA SUPERCRITICA: PROPRIETÀ E APPLICAZIONI	6
3 GASSIFICAZIONE DI BIOMASSE IN ACQUA SUPERCRITICA	9
3.1 IL PROCESSO	9
3.2 CINETICA E MECCANISMI DI REAZIONE.....	10
4 DESIGN DI UN PROCESSO DI SCWG: IMPIANTI E PROBLEMI OPERATIVI.....	17
4.1 TEMPERATURA E PRESSIONE DEL REATTORE	20
4.1.1 <i>Tempo di residenza nel reattore</i>	22
4.2 USO DI CATALIZZATORI	22
4.3 CARICO DI SOLIDI NELL'ALIMENTAZIONE	23
4.4 VELOCITÀ DI RISCALDAMENTO.....	24
5 APPLICAZIONI DELLA CONVERSIONE DI BIOMASSE IN SCWG.....	26
5.1 CONVERSIONE IN ENERGIA.....	26
5.2 TRATTAMENTO DEI RIFIUTI	27
5.3 PRODUZIONE DI CHEMICALS.....	28
6 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	29
6.1 MATERIALI E METODI	29
6.1.1 <i>Reattore e reagenti</i>	29
6.1.2 <i>Impianto bench scale utilizzato</i>	32
6.1.3 <i>Procedura sperimentale</i>	34
6.2 SCWG DEL GLUCOSIO: RISULTATI E DISCUSSIONE.....	35
6.3 SCWG DEL FANGO DA DIGESTIONE ANAEROBICA DI REFLUI ZOOTECNICI: RISULTATI E DISCUSSIONE	46
7 CONCLUSIONI.....	48
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	49

Sommario

Il presente documento fornisce indicazioni in merito alla possibile applicabilità del processo di gassificazione con acqua in condizioni supercritiche per matrici che hanno elevati contenuti in umidità, la cui valorizzazione energetica sarebbe altresì inficiata nei processi tradizionali. Glucosio e fanghi provenienti dalla digestione anaerobica di reflui zootecnici sono stati trattati in differenti condizioni operative ottenendo risultati in merito alle efficienze globali di processo, a quello di gassificazione, alla qualità del syngas oltre che alle problematiche operative connesse con la tipologia di processo. Diversi risultati si sono ottenuti sia per quanto attiene la qualità che la quantità della fase liquida e gassosa ottenibile. La fase gassosa ottenibile a pressioni prossime a quelle necessarie per le vie di sintesi catalitiche rendono il processo economicamente vantaggioso, specie quando inserito in un ciclo a vapore per la produzione congiunta di energia elettrica e biocombustibili, mentre la fase liquida, composta essenzialmente da acido acetico e altri composti come la 2-furaldeide e 5-HMF potrebbero trovare collocazione nella industria green se opportunamente valorizzati.

1 Introduzione

Nei processi di gassificazione convenzionale, che impiegano come medium di reazione aria, ossigeno o vapore d'acqua, si raggiungono elevate rese per biomasse secche, ma essi risultano alquanto inefficienti qualora il grado di umidità delle biomasse sia considerevole. La causa è imputabile al fatto che l'umidità contenuta nella biomassa deve essere sostanzialmente asportata per evaporazione prima che lo stadio di gassificazione vero e proprio abbia inizio; per di più una buona quantità di energia (~2242 kJ/kg acqua) è consumata per tale evaporazione [1]. In tal senso, Yoshida et al. [2] mostrano come l'efficienza di un sistema di gassificazione si riduce dal 61% al 27% se il contenuto di acqua nell'alimentazione aumenta dal 5% al 75%.

In questi casi l'adozione di processi di gassificazione idrotermici rappresenta una promettente alternativa, in quanto le biomasse umide possono essere gassificate indipendentemente dal contenuto di umidità e senza essiccamento o trattamenti preventivi, raggiungendo ottime rese.

Tali processi convertono completamente il materiale organico in un gas di sintesi costituito essenzialmente da idrogeno, anidride carbonica, metano e monossido di carbonio, con alte rese in idrogeno e senza necessità di ulteriori operazioni di reforming.

Si presenta inoltre un grosso vantaggio per quanto riguarda le condizioni di separazione dato che il materiale inorganico, eventualmente presente nella biomassa, essendo praticamente inerte in queste condizioni di reazione, viene separato dall'acqua. In processi del genere la conversione delle biomasse in prodotti gassosi e/o liquidi è condotta pertanto con l'ausilio di un mezzo idrotermico, nello specifico acqua a temperatura e pressione tali da raggiungere condizioni prossime o al di sopra del suo punto critico, per questo motivo si parla di processi con acqua nello stato supercritico (SCW) [3].

Il raggiungimento di tali condizioni consente di impiegare più processi di decomposizione idrotermica, i cui metodi sono stati messi a punto negli ultimi due decenni: la gassificazione in acqua supercritica (SCWG), la gassificazione in acqua supercritica catalizzata (CSCWG) e l'ossidazione in acqua supercritica (SCWO) [4].

La SCW risulta essere un eccellente mezzo per le reazioni di gassificazione e di ossidazione poiché in concomitanza al passaggio da condizioni subcritiche a quelle supercritiche, l'acqua varia il proprio comportamento da solvente polare a non-polare. Di conseguenza i composti organici risultano facilmente miscibili nelle suddette condizioni e il processo di decomposizione termochimico si svolge con maggiore facilità [5]. Integrando industrialmente i processi di gassificazione idrotermica, sia l'efficienza energetica sia le caratteristiche dei prodotti possono essere migliorati in modo significativo.

Come detto, la gassificazione è effettuata alimentando direttamente la biomassa tal quale e, solo una piccola parte dell'acqua partecipa alle reazioni mentre quella in eccesso (che agisce da "solvente" per le condizioni supercritiche) viene riscaldata nel processo. Dal momento che si ottengono rendimenti di gassificazione migliori a concentrazioni più elevate di acqua [6], il recupero di energia dalle correnti in uscita dalle apparecchiature è una componente essenziale per garantire la sostenibilità del processo.

A titolo di esempio è possibile considerare che, in assenza di apporti energetici, in un processo operante a 700 °C e 25 MPa, il computo dell'energia netta ottenibile risulta positivo quando l'alimentazione contiene più del 25% in peso di sostanza secca organica. Se, tuttavia, si prevedono scambi termici, correnti con concentrazione di acqua superiori diventano sostenibili da un punto di vista processistico. Molti processi industriali operano in continuo e, allo stesso modo, non è difficile immaginare una disponibilità continua di biomasse (rifiuti o sottoprodotti), permettendo un recupero ed una integrazione energetica del processo.

La caratteristica peculiare del processo è l'alta pressione a cui le reazioni vengono condotte, tuttavia questo non rappresenta un problema significativo per la costruzione di reattori tubolari continui, se si prevedono soluzioni con un diametro relativamente contenuto. Processi ad alta pressione sono, infatti, molto comuni anche nell'industria di trasformazione chimica, per esempio nella produzione di ammoniaca, e l'alta pressione è una condizione di vantaggio per la resa in prodotti gassosi.

Dal momento che la gassificazione avviene sotto elevate pressioni, il gas prodotto è già pressurizzato in uscita dal sistema e questo può essere un vantaggio per l'utilizzo in turbine ma anche per alimentare processi successivi (la produzione etanolo ad esempio) che richiedono pressioni operative maggiori di quella atmosferica. Questo grande vantaggio è ulteriormente ampliato dal fatto che il fabbisogno energetico per la pressurizzazione di liquidi è molto ridotto rispetto alla potenziale disponibilità di energia di pressione del gas al termine del processo.

2 Acqua Supercritica: Proprietà e Applicazioni

L'acqua al di sopra della sua temperatura critica ($T_C = 374,29 \text{ °C}$) e pressione critica ($P_C = 22,089 \text{ MPa}$) è comunemente detta in stato supercritico o semplicemente supercritica [1] (Figura 1).

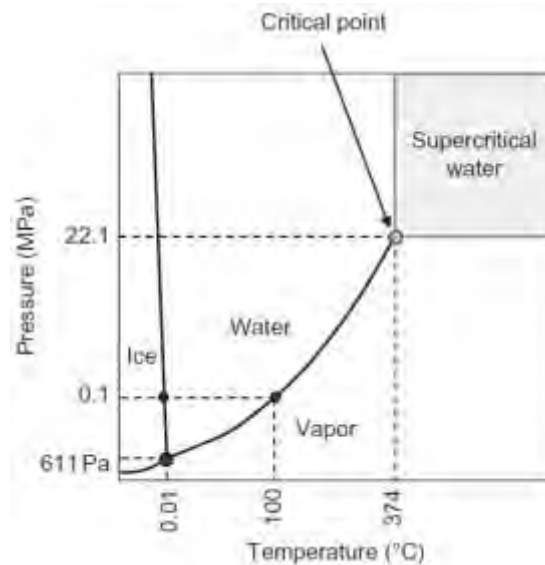


Figura 1. Diagramma di fase dell'acqua, con la regione supercritica in evidenza [1]

Se operassimo in maniera rigorosa, il termine acqua, per il suo significato convenzionale, non potrebbe essere applicato al fluido in condizioni supercritiche (SCW), se non per la sua formula chimica H_2O .

Come è possibile notare dalla Figura 1 all'aumentare della temperatura la pressione richiesta per mantenere l'acqua in uno stato liquido è sempre maggiore, ma oltre il punto critico la linea di demarcazione tra le due fasi sparisce e pertanto la distinzione tra le due non è più possibile.

Quando l'acqua è riscaldata oltre la sua pressione critica manifesta una continua transizione da uno stato liquid-like ad uno vapor-like, al contrario di quanto accade in condizioni subcritiche, tale transizione avviene senza dispendio energetico.

Al di sopra della pressione critica, non esiste una temperatura di saturazione con la quale discernere lo stato liquido da quello vapore. Tuttavia, per valori di pressione maggiore di quella critica, è pratica comune riferirsi ad una temperatura, nota come temperatura pseudo-critica, univoca per ogni valore di pressione. La temperatura pseudo-critica (T_{SC}) è caratterizzata da un forte innalzamento del calore specifico del fluido ed essa è solitamente stimata attraverso la seguente equazione empirica, proposta da Malhotra [7], che presenta un'accuratezza dell'1%:

$$T^* = P^* F$$

$$F = 0.1248 + 0.01424 P^* - 0.0026 P^{* 2}$$

$$T^* = \frac{T_{SC}}{T_C}; P^* = \frac{P}{P_C} \tag{1.1}$$

Nella Tabella 1 sono messe a confronto le principali proprietà fisico-chimiche dell'acqua subcritica e del vapore con quelle dell'acqua supercritica:

Tabella 1. Principali proprietà chimico-fisiche di acqua, vapore e SCW [1]

Proprietà	Acqua Subcritica	Vapore	Acqua Supercritica
Temperatura [°C]	25	150	400
Pressione [MPa]	0,1	0,1	30
Densità [kg/m ³]	997	0,52	358
Viscosità dinamica, μ [kg/m s] $\times 10^6$	890,8	14,19	43,83
Diffusività (m ² /s)	$\sim 1,0 \times 10^{-9}$	$\sim 1,0 \times 10^{-5}$	$\sim 1,0 \times 10^{-8}$
Costante dielettrica	78,46	1,0	5,91
Conducibilità termica, λ [W/m K]	0,607	0,029	0,330
Numero di Prandtl, $Pr = C_p \mu / \lambda$	6,13	0,97	3,33

In Figura 2 vengono rappresentati gli andamenti della costante dielettrica e del calore specifico dell'acqua in prossimità del suo punto critico.

È possibile notare come il calore specifico varia da circa 5 a 90 kJ/(kg K) per poi ristabilirsi al valore iniziale: si ha dunque un picco proprio per il valore di temperatura pari a quello pseudo-critico. Il valore massimo raggiunto diminuisce con la pressione del sistema.

Anche altre proprietà subiscono variazioni significanti: ad esempio si ha una forte diminuzione della viscosità molecolare e della conducibilità termica, nello specifico si passa da 0.330 W/m K a 400 °C fino a 0,176 W/(m K) a 425 °C.

Oltre il suo punto critico l'acqua cambia drasticamente il suo potere solvente, principalmente a causa della perdita di legami a idrogeno. Come mostrato in Figura 2 la costante dielettrica passa dal valore di 80 in condizioni ambiente al valore di 10 al punto critico: ciò spiega il passaggio da solvente polare a solvente non-polare. Ciò la rende un buon solvente per le molecole organiche non polari, quali la lignina e i carboidrati, che mostrano una scarsa solubilità in acqua subcritica. La buona miscibilità tra solvente ed intermedi di reazione permette lo sviluppo di reazioni chimiche in fase omogenea, svincolando il processo da problemi di trasferimento di materia.

Molte sostanze ioniche, ad esempio i sali inorganici, sono solubili in acqua subcritica ma sono praticamente insolubili in SCW: ciò agevola considerevolmente le separazioni di tali sali dalla miscela di prodotti.

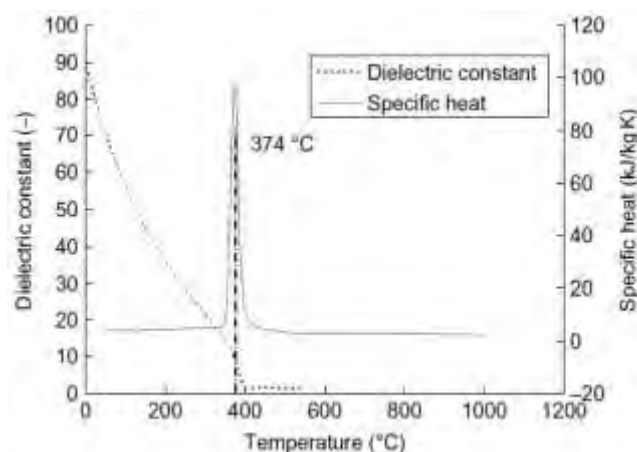


Figura 1. Costante dielettrica e calore specifico in funzione della temperatura, P = 22,1 MPa [1]

In Figura 3 sono riportati densità e prodotto ionico dell'acqua in funzione della temperatura e alle pressioni di 24 e 38 MPa: dai dati raffigurati è possibile notare come le variazioni risultano più accentuate in prossimità della temperatura pseudo-critica [8]. In particolare è possibile osservare come la densità della SCW sia notevolmente alta se confrontata con quella del vapore subcritico alla stessa temperatura: ciò favorisce le reazioni tra cellulosa e acqua verso la formazione di idrogeno.

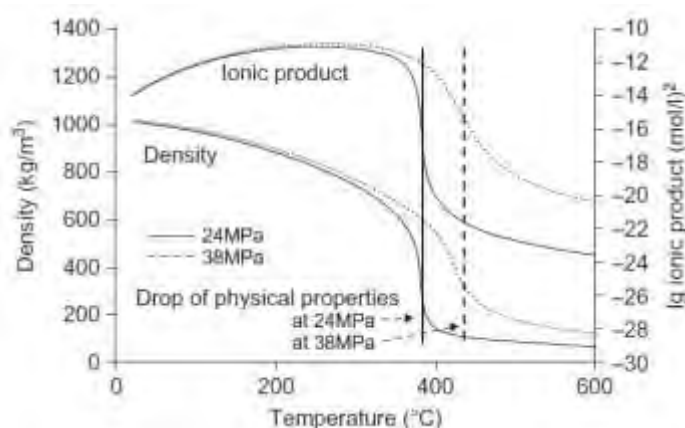


Figura 2. Densità e Prodotto Ionico in funzione della temperatura [8]

Visualizzando la Figura 3 è possibile notare come in prossimità del suo punto critico l'acqua abbia un prodotto ionico maggiore $H^+ OH^- \sim 10^{-11}$ rispetto alle condizioni ambiente $\sim 10^{-14}$. Grazie all'alto contenuto di ioni H^+ e OH^- l'acqua risulta un buon medium per reazioni organiche acido- o base-catalizzate [24]. Tuttavia oltre il punto critico il prodotto ionico si abbassa drasticamente $\sim 10^{-24}$, $P = 24 \text{ MPa}$ e l'acqua perde la caratteristica di ottimo medium per le reazioni ioniche.

L'acqua supercritica possiede eccellenti proprietà di trasporto: la densità, la bassa viscosità, la bassa tensione superficiale e l'elevata diffusività ne sono la dimostrazione più immediata. In particolare gli alti valori di diffusività consentono un rapido accesso nei pori della biomassa con conseguenti velocità di reazione molto spinte. Tutto ciò, unito alla possibilità di condurre l'intero processo in una fase omogenea, con resistenze al trasporto di materia molto ridotte e ottime solubilità delle sostanze organiche reagenti, facilita il mescolamento del sistema reagente fino al raggiungimento di elevate conversioni.

3 Gassificazione di biomasse in acqua supercritica

3.1 Il processo

Attualmente esistono tre processi alternativi che prevedono l'impiego dell'acqua supercritica per la conversione della biomassa in energia. Esse differiscono essenzialmente per le diverse condizioni operative, cui consegue direttamente una diversa tipologia di prodotto ottenibile:

- Liquefazione: al di sopra della pressione critica (22,1 MPa) e in prossimità della temperatura critica (300-400 °C) con ottenimento principale di una fase idrocarburica liquida;
- Gassificazione in CH₄: conversione in acqua supercritica in presenza di opportuni catalizzatori a temperature comprese tra i 350 e i 500 °C, ed ottenimento di idrocarburi leggeri in fase gas;
- Gassificazione in H₂: conversione in SCW con o senza catalizzatori a temperature superiori ai 600 °C.

La terza strada rappresenta la soluzione più interessante, visto l'enorme quantitativo di idrogeno richiesto nei processi chimici industriali, inoltre lo sviluppo e il continuo affermarsi delle celle a combustibile ne ha rafforzato la richiesta e, stante la mancata disponibilità diretta in natura di tale gas, è necessario ricorrere alla produzione partendo da altre sostanze. Molti processi industriali per la produzione di idrogeno impiegano tecniche di reforming su idrocarburi provenienti dall'industria petrolifera. L'idrogeno prodotto con tale processo non può certamente esser considerato un "gas pulito", principalmente per il legame con l'industria petrolifera, la cui produzione è limitata dalla formazione di anidride carbonica e da varie questioni politiche [6]. Alla luce di esigenze legate alla riduzione dell'impiego di combustibili fossili, le fonti di energia alternative e rinnovabili attraggono sempre più l'interesse della comunità scientifica e delle autorità politiche ed economiche.

La gassificazione di biomasse in acqua supercritica è effettuata tipicamente in un range di temperature tra i 500 e i 750 °C in assenza di catalizzatori, mentre si ha un range operativo più basso se il processo è catalizzato (350-500 °C).

La biomassa di partenza si decompone in char, tars, gas e altri composti intermedi, che possono esser sottoposti, in un secondo momento, a un processo di reforming per produrre gas quali CO, CO₂, H₂ e CH₄. Tale processo è schematicamente mostrato in Figura 4 [1].

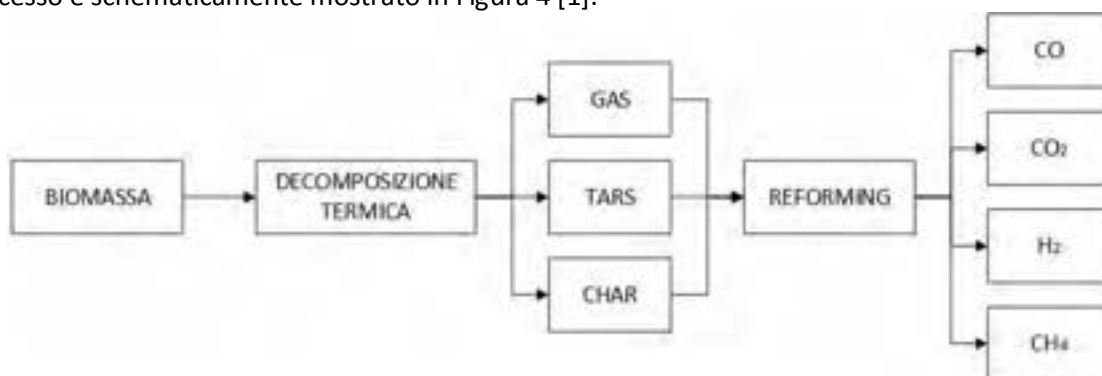
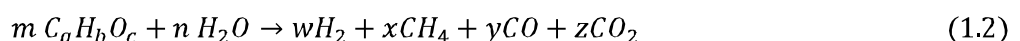


Figura 4. Processo di conversione della biomassa [1]

Se si considera, a titolo di esempio, una generica biomassa con formula chimica $C_aH_bO_c$, il processo di gassificazione può esser rappresentato globalmente dalla seguente reazione chimica:



La ricerca dei meccanismi cinetici alla base della gassificazione in acqua supercritica sono tuttora in fase di studio vista la complessità del processo in esame 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 trattati (per lo più ligno-cellulosici), occorre considerare l'ulteriore complessità delle interazioni chimico-fisiche che si manifestano in presenza di un fluido supercritico. Risulta pertanto notevolmente complesso identificare un singolo pathway di reazione che consenta di descrivere in maniera dettagliata ed esaustiva il meccanismo di reazione [9,10].

3.2 Cinetica e meccanismi di reazione

Vista l'eterogeneità dei materiali sottoposti a processi di gassificazione, risulta molto difficile realizzare dei modelli cinetici ad un elevato livello di generalità, validi per tutte le situazioni. La scarsa versatilità di tale approccio ha indirizzato la ricerca verso l'analisi e la realizzazione di modelli basati su molecole semplici, rappresentative di composti più complessi in uno stadio intermedio di decomposizione idrotermica. Infatti il maggior numero di lavori pubblicati in materia di gassificazione in acqua supercritica è limitato all'utilizzo di composti modello, la cui semplicità consente di dettagliare meglio i fondamenti del chimismo della reazione, soprattutto se in presenza di un numero ridotto di specie chimiche reagenti.

In questo gruppo di componenti compaiono composti quali metanolo, etanolo e glucosio [11-16] il cui studio ha consentito di risalire ad alcune caratteristiche rilevanti del processo di SCWG. Tuttavia anche se sono disponibili lavori in cui si esaminano molecole più complesse (ovvero composti chiave della biomassa: cellulosa, emicellulosa e lignina [17-20], non sono molti i lavori prodotti su biomasse reali e, in ogni caso, il meccanismo di reazione non è sufficientemente dettagliato [21].

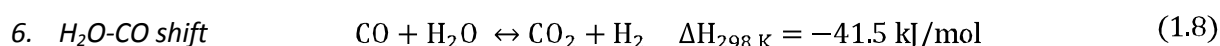
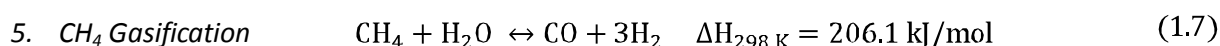
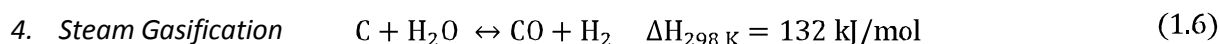
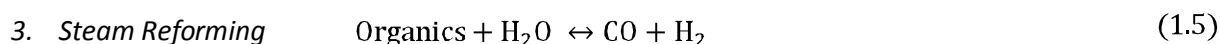
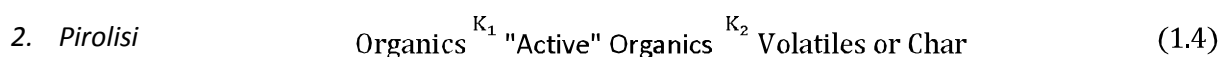
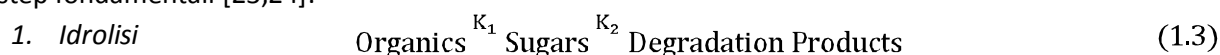
Di sicuro, tra tutte le reazioni chimiche che si sviluppano in una gassificazione con acqua supercritica, due classi rivestono un ruolo molto importante: reazioni di idrolisi e reazioni di ossidazione [1].

L'idrolisi (letteralmente "rompere con acqua") è una reazione che intercorre tra un composto organico e l'acqua. Per la precisione si ha la rottura di un legame chimico della molecola organica e la dissociazione della molecola di acqua in ioni H^+ e OH^- . La molecola organica è dunque spezzata in due parti: una parte acquisisce lo ione H^+ , mentre l'altra lo ione OH^- . Solitamente i catalizzatori acidi o basici favoriscono le reazioni di idrolisi, ma l'acqua supercritica possiede un alto valore del prodotto ionico, dunque essa stessa può promuovere la suddetta reazione.

Come visto in precedenza, l'acqua supercritica, che offre completa solubilità all'ossigeno, rappresenta un eccellente medium per le reazioni di ossidazione delle sostanze organiche. Tale particolarità è infatti molto utilizzata per l'ossidazione di sostanze tossiche e pericolose a basse temperature nei processi di SCWO, nei quali non si riscontra produzione di sottoprodotti tossici, quali le diossine rilevate nei processi di incenerimento termico.

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: la caratterizzazione delle interazioni chimico-fisiche tra biomassa e acqua supercritica, gli equilibri di fase che si instaurano, le modalità di trasferimento di calore e materia, nonché la cinetica di reazione risultano talmente complicate da impedire o comunque ostacolare la produzione di modelli robusti e versatili.

Sono infatti disponibili esclusivamente modelli cinetici per il glucosio [15] e per la cellulosa [22] focalizzati sulla conversione del reagente, senza dare adeguato risalto al chimismo che porta alla formazione delle specie gassose. Ciò che accomuna vari lavori è l'assunzione di un modello cinetico di base molto semplice, basato su sei step fondamentali [23,24]:



Per ognuna delle reazioni elencate si assume una cinetica di pseudo primo ordine con costante cinetica legata alla temperatura secondo la legge di Arrhenius mostrata nell'Equazione 1.9, in cui A rappresenta il fattore esponenziale ed E l'energia di attivazione.

$$k_i = A_i e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (1.9)$$

Tale approccio è adottato, ad esempio, nei lavori di Kabyemela et al. [15], Mettanant et al. [25] e Diblasi et al. [26], nei quali vengono presentati differenti studi circa la cinetica di reazione di differenti matrici.

Nello specifico, vengono proposti per la SCWG del glucosio in un reattore plug flow una cinetica di pseudo primo ordine sulla frazione di carbonio nella biomassa (C):



$$r = -\frac{dC}{d\tau} = k_g C \quad (1.11)$$

In cui r rappresenta la velocità di scomparsa di C, τ il tempo di residenza nel reattore e k_g la costante cinetica. Definendo con C_0 il quantitativo di carbonio iniziale si ottiene quanto segue per la frazione di carbonio convertita in gas (X_C):

$$X_C = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (1.12)$$

Sostituendo l'Eq. (1.12) nell'Eq. (1.11) ed integrando si ottiene:

$$k_g = -\frac{\ln 1 - X_C}{\tau} \quad (1.13)$$

In Tabella 2 sono presentati alcuni valori cinetici riscontrati nei lavori sopra citati per differenti composti modello.

Tabella 1. Parametri cinetici per diversi composti modello sottoposti a SCWG

	Diblasi et al. [41]	Mettanant et al. [40]	Lee et al. [7]	Kabyemela et al. [30]
Alimentazione	Acqua reflua da gassif. di legname	Buccia di riso	Glucosio	Glucosio
Reattore	Plug flow	Batch	Plug flow	Plug flow
T [K]	723-821	673-873	740-1023	573-673
τ [s]	60-120	3600	16-50	0,02-2
Carica di solido	7-15 g/L	9,4 mol/L	0,6 mol/L	0,007 mol/L
A [s⁻¹]	897	184	897 ±29	-
E [kJ/mol]	76	77,4	71 ±3,9	96
k_g [s⁻¹]	0,002-0,003	0,0002-0,006	0,01-0,55	0,15-9,9

Bisogna, però, considerare che in presenza di opportune condizioni operative alcuni composti modello potrebbero seguire meccanismi di catalisi eterogenea sulla superficie metallica del reattore e manifestare cammini di reazione differenti da quelli precedentemente discussi.

Alcuni studi hanno infatti evidenziato gli effetti delle pareti del reattore catalitico costruito in Inconel 625 sulla gassificazione del metanolo e quelli delle pareti in lega nickel-molibdeno-cromo (Hastelloy C-276) per la gassificazione del glucosio [12,13].

Per gli studi della cinetica e del meccanismo di reazione, sono stati proposti micro reattori capillari al quarzo trasparente, materiale inerte alla reazione (ID 1 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, soprattutto per alcuni sottoprodotti quali il catrame e il char [10]. L'unico apparente inconveniente è rappresentato dal

controllo della pressione interna, la cui misurazione diretta è impossibile, ma viene comunque calcolata indirettamente.

Di seguito sono presentati alcuni dettagli sulle cinetiche dei principali reagenti modello:

Metanolo

La gassificazione in continuo del metanolo ha mostrato prodotti ricchi in H₂, con basse concentrazioni di CO e CO₂ [13].

Sono ottenibili conversioni di metanolo fino al 99%, senza aggiunta di catalizzatori, operando in intervalli di 25-45 MPa e 400-600 °C, con tempi di permanenza variabili tra 3 e 100 secondi ed alimentazioni acquose nel range 5-64% w/w di alcol.

La conversione aumenta sensibilmente al di sopra di 500 °C oppure con tempi di permanenza superiori e concentrazione in alimentazione ridotta. Inoltre è praticamente trascurabile la formazione di fuliggine e tars [11]. In merito allo schema di reazione, è stato osservato che la concentrazione di idrogeno 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 [11] 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 [27] hanno suggerito uno schema che prevede anche lo steam reforming del metanolo e gli stessi autori sostengono lo schema proposto sia quello più affine alla realtà in virtù di una serie di considerazioni in merito alla frazioni molari dei prodotti.

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/cm³, produce perlopiù H₂ e acetaldeide [28]. L'acetaldeide è l'unico componente rilevabile in fase liquida, mentre H₂, CH₄, CO e CO₂ oltre a piccole quantità di etilene ed etano, sono presenti in fase gassosa. Secondo gli stessi autori, in assenza di catalizzatore, il primo passo sarebbe la deidrogenazione dell'etanolo ad acetaldeide, seguita dalla decomposizione di in CH₄ 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 e Cellulosa

Come detto, rappresentano i principali costituenti della gran parte di biomasse comunemente utilizzate nei processi di gassificazione ed infatti la loro reattività e il loro comportamento sono stati ampiamente studiati sia in condizioni subcritiche che supercritiche.

Kruse [22] evidenzia un'importante consonanza nella distribuzione, a diverse temperature, dei prodotti della gassificazione della cellulosa e del suo monomero principale: il glucosio.

Per quanto riguarda il meccanismo di reazione per la decomposizione della cellulosa la letteratura sembra concordare. In acqua supercritica, il primo step osservato 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 [29].

Le maggiori differenze dovute alle condizioni subcritiche sembrano riguardare esclusivamente la 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 si passa infatti a reazione in fase omogenea.

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 invece avviene in condizioni supercritiche quando la completa solvatazione rende la reazione, di fatto, completa rispetto al reagente [30].

Questo potrebbe spiegare la discontinuità osservata nella velocità di reazione nell'intorno del punto critico di acqua [19,31]. Alle basse temperature la reazione che interessa il glucosio e gli oligomeri sembrerebbe essere molto più rapida rispetto al processo di idrolisi della cellulosa, pertanto, essendo il secondo step più rapido, non c'è traccia nei prodotti finali di glucosio e oligomeri eventualmente formatasi durante l'idrolisi.

Al di sopra del punto critico, invece, l'aumento della dissoluzione favorisce la reazione di idrolisi che diventa più rapida della decomposizione del glucosio, determinando la presenza di molti prodotti di idrolisi in fase liquida [17]. La reazione di idrolisi rompe legami etere per formare oligomeri: cellobiosio, cellotriosio, cellotetraosio, cellopentosio e celloesaosio e tali oligomeri tendono ad idrolizzare successivamente verso singole unità di glucosio che potrebbe tuttavia isomerizzare a fruttosio [15,20,21,32]. La completa conversione della cellulosa in glucosio/fruttosio è molto rapida e può avvenire a temperature fino a 400 °C in meno di un decimo di secondo [19].

Glucosio e fruttosio subiscono una serie di reazioni:

- Disidratazione verso 5-HMF;
- Condensazione ad eritrosio o glicolaldeide;
- Idrolisi, per formare levoglucosano;
- Generazione di diidrossiacetone [31,32]

Le fasi salienti che portano alla formazione di gas sono le reazioni di decomposizione degli alcoli leggeri, degli acidi carbossilici, delle aldeidi e dei chetoni a formare CO₂, CO, CH₄ e H₂.

La presenza di tars si può riscontrare durante la decomposizione di 5-HMF a polifenoli. Al fine di evitare la formazione di tars è necessario che il 5-HMF decomponga rapidamente, oppure che 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 CO₂, CO, CH₄ e H₂ [12] e in presenza di tali specie, hanno luogo le classiche reazioni di water gas shift, metanazione ed idrogenazione e si osserva, in condizioni supercritiche, un significativo aumento della resa in H₂ e CH₄ a svantaggio di CO [29].

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, a cui l'emicellulosa è legata da legami covalenti all'interno della pianta. L'emicellulosa si scinde a formare un certo numero di monosaccaridi, il più diffuso dei quali è lo xilosio (a 5 atomi di carbonio) [29].

Lignina

Anche nel caso della lignina, la decomposizione in acqua supercritica inizia attraverso l'idrolisi e la formazione di composti fenolici. Sebbene 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 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 con conseguente bassa resa in gas [32].

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.

Il processo di gassificazione in acqua supercritica può essere notevolmente migliorato cataliticamente: l'aggiunta di piccole quantità di opportuni catalizzatori accresce l'efficienza della gassificazione,

particolarmente a basse temperature di reazione [33]. L'aggiunta di catalizzatori intensifica le cinetiche di reazione della SCWG in condizioni operative più blande, favorendo soprattutto la reazione di water-gas shift con conseguente aumento della resa di gas e calo della produzione di sottoprodotti indesiderati [34,35].

Inoltre la presenza di catalizzatori intensifica i processi di liquefazione e idrolisi per mezzo della flash pirolisi che produce un condensato liquido nella SCW in cui la biomassa reagente è disciolta. Il prodotto della flash pirolisi è tuttavia convertito rapidamente in gas ricco in idrogeno, che sopprime ulteriormente la formazione di char e tars, riducendo i costi operativi [6,35,36,37,38].

La letteratura è abbastanza concorde sul meccanismo da promuovere per 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 [38]) 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 in H^+ e OH^- , intermedi reattivi adsorbiti sulla superficie del catalizzatore. Questi radicali, combinandosi con i frammenti di composti organici adsorbiti, rilasciano CO e CO_2 mentre gli atomi di idrogeno adsorbiti (provenienti sia dall'acqua che dagli intermedi) si combinano per formare H_2 . 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_2 a CH_4 e H_2O [38].

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 [38].

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 (effetto parete);
- 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 [39].

Gli studi inerenti la catalisi dei processi di SCWG possono essere suddivisi in due macro gruppi basati sulla tipologia di catalizzatori adottata: catalizzatori supportati e non [40].

I catalizzatori supportati includono i metalli nobili (Ru, Rh, Pd, Ir e Pt) e metalli più comuni con minor prezzo (Re, Sn, Pd, W, Mo, Zn, Cr e Ni) [41].

Essi sono solitamente costituiti da vari metalli (contenenti ossidi e minerali) dispersi in supporti costituenti un letto fisso o in particelle di ceramica, carbonio o ossidi di metallo. Tra i supporti più utilizzati vi sono i materiali ceramici ad alte prestazioni (ad esempio, Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 , Ce_2O_3 , TiO_2) [40, 42].

Tali materiali sono, tuttavia, soggetti a creep termico a temperature molto più basse rispetto a quelle dei gas ad alta temperatura cui sono esposti; infatti si verificano spesso fenomeni di sinterizzazione e saldatura delle particelle del catalizzatore, che si disattiva [5], [43,44]. Inoltre i supporti ceramici fungono anche da punti di nucleazione per i sali, che possono disattivare molto rapidamente i catalizzatori [45,46].

I catalizzatori non supportati, non fissati nel reattore, includono sali alcalini disciolti in acqua (KOH , $NaOH$, Na_2CO_3 e K_2CO_3) e alcuni metalli usati sui supporti fissi visti in precedenza [14,47]. Le proprietà e l'efficienza dei catalizzatori non supportati sono solitamente migliori rispetto a quelle dei catalizzatori supportati, e inoltre non si ha accumulo dei sali sulla superficie esterna dei catalizzatori e conseguente disattivazione [4,48].

Le condizioni basiche promosse dai catalizzatori alcalini aumentano la velocità di alcune delle reazioni coinvolte nella gassificazione. Con $NaCO_3$, la degradazione della cellulosa inizia a 180 °C, accelerando la formazione di prodotti liquidi dalla cellulosa [17] mentre altri catalizzatori alcalini hanno mostrato un effetto deprimente sulla temperatura iniziale di degradazione della cellulosa [29].

Sali alcalini di solito promuovono la scissione di legami C-C [29] e hanno la capacità di prevenire la formazione di materiale catramoso migliorando così l'efficienza di gassificazione [30]. $NaOH$, K_2CO_3 , $KHCO_3$ e KOH attaccano in maniera drastica, anche al di sotto di 100 °C, i carboidrati in forma monomerica e dimerica, come glucosio, fruttosio o cellobiosio [10].

Una volta formati i prodotti gassosi, le specie basiche influenzano la composizione della miscela in quanto promuovono la reazione di water gas shift, aumentando le rese in H_2 ed il tenore di CO_2 a scapito del CO [29,31,49]. 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 [50].

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 [10].

È ben noto che i catalizzatori metallici promuovono le reazioni di water-gas shift, di metanazione, e di idrogenazione [51]. Quattro metalli (Ru, Rh, Pt e Ni) hanno ricevuto grande attenzione in letteratura.

Il rutenio è segnalato per performance migliori rispetto sia al radio che al platino nella promozione della produzione di idrogeno nella SCWG, specialmente se supportato su TiO_2 [41,42,52,53]. Tale efficacia è probabilmente una conseguenza della sua elevata attività nel rompere legami C-C [54] e da tale rottura si ottiene la gassificazione di intermedi reattivi, quali la formaldeide, che altrimenti parteciperebbero a reazioni di cross-link per formare solidi [49,55].

Tale metallo si è dimostrato molto attivo per la gassificazione di cellulosa, lignina, formaldeide e anche biomassa reale [56] ed esso è inoltre un'opzione attraente dato che ha un prezzo di mercato inferiore e può essere recuperato più facilmente per il riutilizzo rispetto a Rh o Pt [34].

Il rutenio ha mostrato stabilità a lungo termine se usato in gassificazione del fenolo come composto modello, specialmente in forma supportata su carbonio.

Rispetto ai metalli nobili, il Nichel ha un basso costo sul mercato ed è in grado di catalizzare la conversione fino a tassi abbastanza elevati, con temperature relativamente basse e senza sacrificare la resa in H_2 [57,58].

I catalizzatori a base di nichel si sono mostrati efficaci nel cracking dei tars in frazioni più piccole e volatili e nella promozione di reazioni di water-gas shift, di metanazione e di idrogenazione.

In relazione alla cellulosa, i catalizzatori a base di nichel presentano una temperatura di inizio decomposizione tra i 260 e 320 °C, con significativa produzione di gas [17]. Mentre, relativamente alla lignina, essa può essere gassificata completamente ad una temperatura più bassa di 470 K, sia pur in presenza di un quantitativo elevato di catalizzatore (1,2 g di catalizzatore/g biomassa) [59].

Il problema principale associato al nichel è, come noto, la sua tendenza alla disattivazione [59] anche se è stata documentata una buona resistenza alla disattivazione causata da sporco e sinterizzazione se adeguatamente supportato su TiO_2 o substrati ceramici non ossidi (ad esempio carburo di silicio) [60,61,62].

Catalizzatori metallici stabili a base di nichel sono stati sviluppati impregnando i catalizzatori standard a base di nichel con dei metalli promotori, quali 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.

Alcune forme di Nichel, tra cui Ni ridotto e Nichel Raney (lega di nichel e alluminio), hanno raccolto particolare attenzione grazie all'elevato grado di porosità, che si traduce in un elevato numero di siti reattivi e in efficienze di gassificazione molto spinte: infatti sono stati riscontrati valori superiori al 93% in alcuni sistemi bench-scale di SCWG [34,63].

L'uso di nichel Raney consente di raggiungere elevati rendimenti in CH_4 nella gassificazione del legno, producendo del liquido praticamente priva di tars. Inoltre, l'aggiunta di Sn riduce significativamente il tasso di formazione di CH_4 senza influenzare la velocità di formazione di H_2 [64]. L'effetto benefico di Sn sulla selettività per la produzione di H_2 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. È anche possibile che la reazione di metanazione venga depressa dalla presenza di Sn sulla superficie in forma di lega Ni_3Sn [64]. L'utilizzo combinato di Sn e Nichel Raney ha consentito di ottenere prodotti di gas con composizione molare H_2 (50-70%), CO_2 (30-40%) e alcani (2-11%), con leggero aumento del deposito carbonioso.

Sono stati identificati, inoltre, tre alternative ai convenzionali catalizzatori metallici e ai sali alcalini: catalizzatori al carbonio, catalizzatori sinergici e catalizzatori in situ.

Il carbonio è molto stabile in acqua supercritica, soprattutto se in presenza di idrogeno [6] ed ha il vantaggio di poter essere utilizzato sia come catalizzatore che come supporto di altri catalizzatori [57], ma le efficienze riscontrate per la conversione in H_2 e CO_2 sono al più pari a quelle ottenute con i metalli e i sali alcalini, a causa dell'aumento della temperatura dovuto alle reazioni di ossidazione parziale che si innescano [58,65,66]. I

materiali carboniosi sono molto comuni e relativamente poco costosi, il che li rende molto interessanti da un punto di vista economico, soprattutto in vista di significativi volumi da impiegare [58].

I catalizzatori sinergici sono formati dalla combinazione di metalli con dei sali alcalini con valore economico più basso al fine di creare una superficie altamente reattiva impiegando un quantitativo globale minore di catalizzatore. Tale tipologia di catalizzatori è molto indicata per processi di gassificazione rivolti verso una massimizzazione della resa in idrogeno, dato che la composizione di gas si sposta verso l'idrogeno, a scapito del metano [34,67].

Sia i supporti in carbonio che in ceramica (quali ad esempio Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2) hanno dimostrato di avere significativi effetti sinergici sulla performance generale del catalizzatore, aumentando il rendimento in gas di ben cinque volte e apportando interessanti modifiche nella composizione [34,68]. Il supporto comunemente più impiegato per i catalizzatori metallici è la zirconia, che infatti raddoppia il rendimento in H_2 da SCWG [69,70].

È noto, tuttavia, che i sali solubili e i metalli insolubili inducono a meccanismi catalitici molto diversi (soprattutto per quanto riguarda solubilizzazione, mineralizzazione e ossidazione): a tal proposito un certo numero di ricercatori ha evidenziato come non vi sia ancora oggi alcuna spiegazione semplice per i meccanismi cinetici che regolano tali processi sinergici [60,67].

I catalizzatori in situ sono stati studiati come alternativa ai catalizzatori convenzionali nel trattamento dei fanghi di depurazione (nei quali sono spesso disperse anche delle specie inorganiche) [40]. Questo approccio sfrutta l'effetto antisolvente dell'acqua supercritica nei confronti dei sali cataliticamente attivi e dei metalli presenti nella matrice che sono effettivamente dei precursori catalitici, come ad esempio carbone attivo e diversi metalli reattivi [71].

La propagazione in-situ di catalizzatori può infatti formare rapidamente una sovrasaturazione in nano-scala, tanto da creare delle particelle di catalizzatore semi-omogenee che promuovono la gassificazione della matrice [72,73,74].

L'impiego di catalizzatori spinge l'efficienza globale di SCWG fino al 98 % grazie alla conversione di un'elevata percentuale di char e tars in prodotti gassosi [66].

Tuttavia i tars e i composti solforosi comunemente rilasciati dai fanghi durante la gassificazione rappresentano una seria minaccia per la stabilità a lungo termine del catalizzatore [34,51,63].

I depositi catramosi e i veleni dello zolfo influiscono drasticamente sull'efficacia del catalizzatore metallico e sul conseguente volume di produzione di gas, ma hanno effetti blandi sulla sua composizione [40,63].

L'impiego di acqua subcritica (spesso con aggiunta di agenti ossidanti come H_2O_2) è tuttora il metodo più utilizzato per la rigenerazione dei catalizzatori avvelenati da zolfo: il lavaggio con acqua a temperatura di 250-300 °C riesce a rimuovere fino al 75% dello zolfo presente [34].

4 Design di un processo di SCWG: impianti e problemi operativi

Un tipico impianto di gassificazione in acqua supercritica vede i seguenti componenti chiave [16]:

- Sistema di alimentazione e pressurizzazione dei reagenti
- Sistema di preriscaldamento della corrente di alimentazione
- Reattore/Gassificatore
- Scambiatore di calore
- Separatore di fase
- Eventuali apparecchiature di trattamento dei prodotti.

Il sistema di alimentazione e preriscaldamento è molto elaborato e rappresenta la maggior parte del capitale di investimento (~ 60%) in un impianto di SCWG.

In Figura 5 è illustrato un esempio di processo di SCWG di fanghi di depurazione, i quali vengono trattati con acqua e trasformati in una sospensione colloidale (slurry) al fine di agevolare l'alimentazione della biomassa.

Lo slurry viene poi pompato nel reattore che si trova alla pressione supercritica richiesta oppure, in alternativa alla creazione della sospensione, l'acqua è pressurizzata separatamente e la biomassa è alimentata in essa. In ogni caso, è necessario provvedere al riscaldamento della corrente fino alla temperatura di ingresso progettata per il gassificatore.

Il calore sensibile dei prodotti di gassificazione può essere parzialmente recuperato in uno scambiatore di calore e utilizzato per il preriscaldamento parziale dell'alimentazione (come mostrato in Figura 5).

Per il completo preriscaldamento è necessario fornire dall'esterno del calore supplementare, che può essere ottenuto da una delle seguenti operazioni [1]:

- Utilizzo di utility calde esterne;
- Combustione di una parte del gas prodotto;
- Combustione controllata del char non convertito e depositato nel reattore.

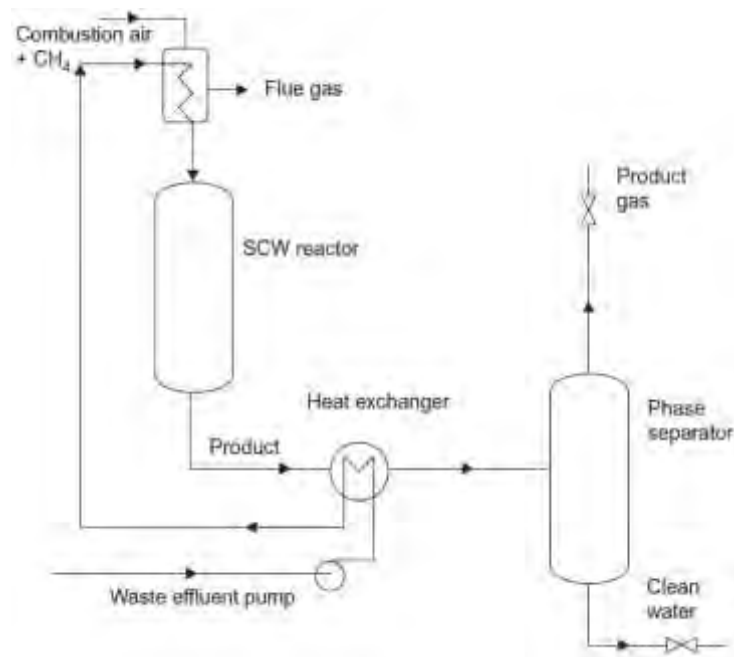


Figura 1. Schema PFD di un tipico impianto di SCWG di biomasse [1]

Dopo la gassificazione, il prodotto viene inviato nell'unità di recupero del calore e successivamente si completa il raffreddamento fino a temperatura ambiente in un secondo scambiatore di calore con l'ausilio di un refrigerante esterno.

La fase successiva consiste nella separazione dei prodotti di reazione: preliminarmente si realizza una separazione di massima tra la fase gassosa e la fase liquida (condensato di gassificazione), e successivamente si separano le singole specie gassose.

L'analisi e lo sviluppo di gassificatori con SCW sono perlopiù confinati su scala di laboratorio a causa di una serie di difficoltà riscontrate nella fase di scale-up del processo e dell'elevato costo legato alla realizzazione di impianti pilota [1,4].

Le principali difficoltà riscontrate nell'operare con acqua supercritica sono il plugging del reattore, l'alimentazione in pressione, eventuali fenomeni di corrosione nei materiali di costruzione, la disattivazione del catalizzatore e problemi essenzialmente di natura economica.

Uno dei problemi principali è il plugging del reattore che di solito porta allo spegnimento dei reattori tubolari che operano in continuo [12]. Le cause sono imputabili alla precipitazione delle impurità inorganiche delle materie prime [14,30], 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, ma soprattutto la formazione di char nella sezione di riscaldamento oltre che l'accumulo di cenere all'interno del reattore [75].

Per evitare il fenomeno sono state proposte diverse soluzioni, come ad esempio il pretrattamento della biomassa, che ha anche il vantaggio di 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 consiste nell'utilizzo di reattori multipli, prevedendo un sistema di rimozione dei residui che utilizza acqua, aria e una spazzola di metallo morbido, dopo un certo tempo di funzionamento.

In alternativa si può ricorrere all'utilizzo di perossido di idrogeno per la pulizia del reattore, in modo da favorire la combustione dei depositi organici [57].

Per quanto riguarda la difficoltà impiantistica legata all'alimentazione di biomassa in condizioni di alta pressione è possibile affermare, in accordo con Xu et al. [13], che essa sia amplificata dalla scala ridotta degli apparati sperimentali comunemente utilizzati. Sono state comunque proposte differenti soluzioni: uso di gel di amido con pompe specifiche per cementi, alimentazione di biomassa previa idrolizzazione, alimentazione priva di solidi e impiego di un sistema che possa pompare dell'acqua contro un pistone contenente la biomassa in sospensione [23]. Per i sistemi eserciti in continuo, esistono delle limitazioni nell'uso delle tradizionali pompe ad alta pressione.

In generale, vi è un limite nel tenore di sostanza secca che queste pompe possono trattare, con un rapporto biomassa/acqua che, di solito, è al massimo pari al 20% a seconda della tipologia di biomassa e di un 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 [22].

La corrosione dei materiali del reattore è un inconveniente frequente quando si opera con acqua, soprattutto se il cloro, lo zolfo e il fosforo sono ossidati a formare gli acidi corrispondenti, tanto da comportare la corrosione dell'acciaio inossidabile e delle leghe al nickel/cromo (Hastelloy e Inconel 625 tra tutte) [76,77].

La corrosione dei metalli nei sistemi con SCW è perlopiù guidata dalle caratteristiche naturali di solvatazione dell'acqua ed è in gran parte localizzata nelle zone in cui l'acqua scende al di sotto del suo punto critico [61].

Nello specifico, i problemi dovuti alla corrosione per i reattori derivano spesso dal fatto che l'acqua supercritica non è in grado di solvare le specie polari e, pertanto, le precipitazioni di specie polari (ossia i sali inorganici) possono portare alla formazione di "microambienti", racchiusi tra i depositi dei sali sulle pareti del reattore e la superficie metallica interna del reattore, in cui sussistono condizioni subcritiche [61,78]. Di conseguenza l'ambiente altamente alcalino che si crea può provocare una grave corrosione (di tipo localizzata) sulla parete del reattore, quindi se si impiegano catalizzatori alcalini-salini o quando vengono trattati dei fanghi con alto contenuto di sali, si riscontra un'intensificazione del fenomeno [40].

Vi sono interessanti evidenze di fenomeni di corrosione in diversi esperimenti di SCWG in presenza di sali alcalini. Kruse [22] ha proposto una teoria secondo la quale l'ambiente alcalino può attaccare lo strato protettivo di ossido di metallo sulle pareti del reattore, esponendo quindi altro metallo che si ossida rapidamente in SCW con produzione di idrogeno. Di conseguenza si verifica un drastico cambiamento delle proprietà del materiale (duttilità e resistenza alla trazione in primis) con conseguente infragilimento. Nello specifico alcuni studi [11] riportano dei case study in merito alla 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 con l'acciaio Inconel 625, si avvale la tesi secondo cui le condizioni subcritiche provocano una parziale dissoluzione degli elementi della lega, e quindi, amplificano gli effetti della corrosione. Inoltre il passaggio alla condizione supercritica può causare una precipitazione degli elementi precedentemente dissolti fino al plugging del reattore [77].

Qualora si effettui un processo di CSCWG un problema di particolare rilevanza è la disattivazione del catalizzatore, imputabile perlopiù alla deposizione di intermedi su di esso. Inoltre 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 [57].

In particolare per i catalizzatori a base di 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 SCW ma la precipitazione dei minerali dalla biomassa è rimasto un problema rilevante che porta all'inevitabile ostruzione della zona iniziale del letto catalitico.

Oltre alle problematiche sommariamente esposte esistono altre complicazioni, essenzialmente di carattere economico, che sono tuttora oggetto di studio [30]: in primis i costi capitali, l'incidenza delle spese di pompaggio per la movimentazione dell'acqua lungo l'impianto e il trasferimento e recupero della potenza termica, la perdita del catalizzatore in fase omogenea per via delle difficoltà di recupero.

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

La tecnologia in uso 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, ad esempio recuperando il calore dagli effluenti caldi per riscaldare i reagenti in ingresso.

Matsumura et al. [21] hanno stimato l'energia necessaria per la gassificazione in acqua supercritica del giacinto acquatico, mettendo in luce un buona efficienza energetica dell'intero processo. Gasafi et al. [79] hanno svolto un'analisi simile per fanghi di depurazione, mostrando un rendimento energetico molto più alto.

Il consumo di energia di questi due tipi di biomassa viene confrontato nella Tabella 3 e si può notare come l'energia richiesta per pompare e preriscaldare l'alimentazione sia una frazione sostanziale dell'energia prodotta in un impianto di SCWG.

Tabella 1. Analisi energetica di esempi di processi di SCWG

	Matsumura et al. (2002) [21]	Gasafi et al. (2008) [79]
Alimentazione	Giacinto acquatico	Fanghi di depurazione
Energia potenziale dell'alimentazione (MW)	4,44	1,44
Energia nei gas prodotti (MW)	3,32	1,38
Consumo elettrico per pompaggio e altro (MW)	0,54	0,05
Energia esterna per il preriscaldamento dell'alimentazione (MW)	1,69	0,33
Produzione netta di energia (MW)	1,09	0,99
Efficienza globale (%)	24,5	68,6

L'efficienza globale può, dunque, dipendere dal tipo di carica utilizzato. Yoshida et al. [59] hanno valutato ed analizzato attentamente le opzioni per la generazione di energia elettrica da biomassa, in particolare SCWG in ciclo combinato, gassificazione termica convenzionale e combustione diretta.

Essi hanno concluso sostenendo che il processo di SCWG in ciclo combinato offre la massima efficienza per biomasse con alto contenuto di umidità, mentre non si può dire altrettanto per i combustibili con basso tenore di umidità.

Per la gassificazione delle biomasse con acqua in condizioni supercritiche non esiste uno sviluppo impiantistico tale da poter definire il processo abile commercialmente su larga scala.

Nel 2003 è stato sviluppato a Karlsruhe in Germania un impianto in grado di processare 100 L/h di residui umidi provenienti dalla produzione del vino [80,81]. Un altro impianto di taglia significativa è attualmente esercito dal gruppo di ricerca della università di Twente denominato PDU (process development unit) [82] con capacità pari a 30 L/h: il reattore è costruito in Incoloy e consta di 2 tubi concentrici dove, nella corona circolare si alimenta il feedstock, mentre gli effluenti del reattore passano nella parte interna del tubo. In questo modo è possibile recuperare circa 7 kW di calore che può così essere scambiato tra l'ingresso e l'uscita del reattore. I due tubi concentrici hanno diametro rispettivamente 5/4" e 1/2" e lunghezza totale pari a 15 m. L'intero impianto è riscaldato esternamente da un bruciatore a gas da 20 kW. Si è stimato un tempo di residenza nel range 0,5-2min, a seconda delle matrici trattate, per la conversione completa del char. Risultati sperimentali con l'utilizzo di tale tecnologia impiantistica mostrano che, alimentando glicerolo, è possibile ottenere rese dell'83% partendo da una soluzione al 5%wt e del 60% partendo da glicerolo al 10%. La composizione in fase gassosa è costituita essenzialmente da idrogeno (25%vol), metano (15%), monossido di carbonio (30%), anidride carbonica (15%) ed infine dal 15%vol di idrocarburi C2-C3.

Diversi invece sono gli studi di letteratura nei quali si descrive il processo con autoclavi per la gassificazione di acqua in condizioni supercritiche, sebbene il problema principale riscontrato durante i test sia l'inerzia termica del reattore, sono infatti necessari tempi lunghi per riscaldare l'intero sistema e portarlo alla temperatura di processo desiderata; diversi studi mostrano altresì l'azione catalitica delle pareti in acciaio del reattore [81,82]. Il prodotto di un processo di gassificazione è definito in base alla resa ottenuta e alla composizione dei gas finali, che però sono fortemente influenzati dal design del gassificatore e da svariati parametri operativi. Per la corretta progettazione e gestione di un gassificatore per SCWG è molto importante un'ottima comprensione dell'influenza dei seguenti parametri [1]:

- Temperatura e pressione del reattore
- Tempo di residenza nel reattore
- Uso di catalizzatori
- Concentrazione di solidi nell'alimentazione
- Velocità di riscaldamento
- Tipologia di reattore

Tuttavia Brunner [46] ed Elliott [34] individuano come variabili più significative per la gestione e l'ottimizzazione dei processi di gassificazione idrotermica soltanto 3 dei parametri sopra elencati: temperatura, pressione e tempo di residenza nel reattore.

4.1 *Temperatura e pressione del reattore*

La temperatura ha un importante effetto sulla conversione, sulla distribuzione dei prodotti e sull'efficienza energetica di un gassificatore operante con SCW. Essa è considerata la variabile più significativa in un processo di gassificazione idrotermica. Svariati autori individuano come range di valori ottimali 600-700 °C al fine di ottenere ottimi valori di conversione della biomassa [34,83,84,85].

Con l'incremento della temperatura aumentano sensibilmente la conversione del carbonio, il consumo dei solidi e la resa in idrogeno, mentre si ha un calo nella formazione di metano.

Tuttavia la formazione della fase liquida e degli oli pesanti passa per un massimo a favore di un maggiore quantitativo di fase gassosa [17,18,29]. Questo sembrerebbe suggerire un percorso di reazione ben preciso, promosso con l'aumento della temperatura, del tipo solidi → liquidi → gas.

In Figura 6 sono riportati, a titolo di esempio, i dati ottenuti da Lee et al. in cui si evidenzia la dipendenza dalla temperatura della resa dei prodotti gassosi. Gli andamenti riscontrati sono in linea con quanto riportato nella maggior parte dei lavori presenti in letteratura: la resa in H₂ aumenta esponenzialmente oltre i 600 °C, così come si hanno delle crescite, se pur più modeste, per le rese in CO₂ e CH₄, mentre la resa in CO aumenta con la temperatura fino a 600 °C per poi decrescere per effetto della reazione di water gas shift.

Nello stesso lavoro, Lee et al. analizzano la dipendenza dalla temperatura dell'efficienza del processo di gassificazione. Tale efficienza viene misurata in termini di rapporto tra carbonio, idrogeno e ossigeno presenti nei gas finali e quelli presenti nella biomassa trattata.

Come è possibile notare in Figura 7, la conversione del carbonio aumenta in funzione della temperatura, fino al raggiungimento di quasi il 100% per una temperatura di 700 °C.

Per quanto riguarda la conversione dell'idrogeno si assiste, invece, ad un aumento con la temperatura di processo, ma si ha una conversione del 158 % per valori di temperatura di 740 °C: ciò a dimostrazione che l'acqua supercritica oltre che essere un medium di reazione è anche un significativo ed importante reagente.

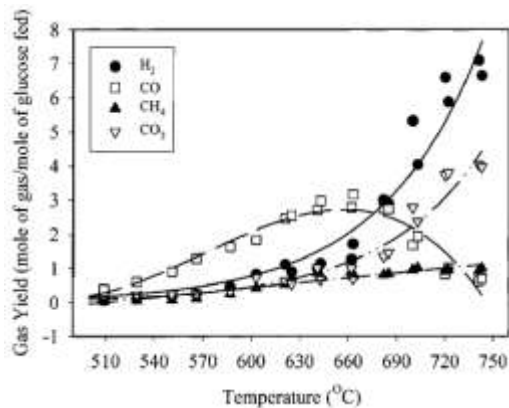


Figura 6. Effetto della temperatura sulla resa dei prodotti gassosi

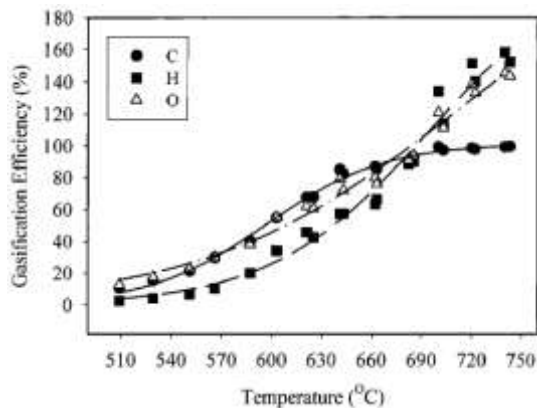


Figura 7. Effetto della temperatura sull'efficienza del processo di SCWG

Per quanto riguarda il metano, Sato et al. [86] evidenziano come per alti valori di temperatura lo steam reforming del metano proceda verso maggiori rese in H₂ a scapito dello stesso CH₄.

In generale, come suggerito da Peterson et al. [3], è possibile distinguere tre macro categorie di processi di SCWG in virtù della temperatura operativa e dei prodotti target: processi ad alta, media e bassa temperatura.

Come mostrato in Tabella 4 nel primo gruppo (alta temperatura) rientrano i processi di gassificazione in cui l'obiettivo è la massimizzazione della resa in idrogeno: la temperatura operativa supera i 500 °C e tipicamente non si utilizzano processi catalitici. Nel gruppo dei processi di SCWG a media temperatura rientrano i processi con l'obiettivo di ottimizzare la resa in metano e il range di temperature operative è compreso tra i 500 °C e la temperatura critica dell'acqua. Infine nel terzo gruppo rientrano i processi in cui si opera con temperature subcritiche e nei quali si processano biomasse con strutture molecolari molto semplici. Gli ultimi due gruppi, a causa dei range di temperatura in cui operano, necessitano dell'impiego di catalizzatori:

Tabella 4. Categorie di processi di SCWG in virtù dei prodotti target [1,3]

Temperatura operativa	Catalisi	Prodotti desiderati
Alta Temperatura (> 500 °C)	Non necessaria	Gas ricco in H ₂
Media Temperatura (T_c – 500 °C)	Necessaria	Gas ricco in CH ₄
Bassa Temperatura (< T_c)	Essenziale	Altri gas

Al contrario di quanto accade per la temperatura, diversi studi indicano che le variazioni di pressione hanno effetti molto più blandi, ma allo stesso tempo più complessi, sull'efficienza della gassificazione e sulla distribuzione dei prodotti gassosi. [46,69,84,85,87].

Dutournié & Mercadier [88] sostengono che in prossimità delle condizioni critiche si ha un blando o quasi inesistente effetto sulle reazioni dipendente da variazioni di pressione superiori a un punto di soglia e tale effetto limitato potrebbe essere attribuito al fatto che l'alta pressione stabilizza le reazioni.

Molti lavori mostrano la scarsissima dipendenza della pressione operativa sulla velocità di reazione, sulla conversione del carbonio e sulla distribuzione dei prodotti: tra tutti Van Swaij [89] esegue una serie di esperimenti su dei microreattori coprendo il range di 28–34,5 MPa alla temperatura di 710 °C.

Similmente anche Kruse et al. [31] e Lu et al. [90] realizzano degli studi rispettivamente in un reattore agitato per pressioni comprese tra 30 e 50 MPa a 500 °C e in un reattore plug flow per pressioni di 18-30 MPa a 625 °C.

Tuttavia vi sono degli effetti indiretti della pressione che non possono certo essere ignorati, visto che alcune significative proprietà della SCW, come la densità, la costante dielettrica e il prodotto ionico, aumentano con la pressione [69]. Ad esempio, valori più elevati di prodotto ionico possono frenare le reazioni che coinvolgono radicali liberi [69], mentre valori maggiori della densità favoriscono la produzione di CH₄ ed inibiscono la produzione di H₂ [46].

4.1.1 Tempo di residenza nel reattore

Il tempo di residenza è una variabile molto importante per il processo di SCWG, soprattutto per quanto concerne la resa in prodotti: un tempo di residenza maggiore favorisce una resa migliore.

Dai dati sperimentali riportati da Lu et al. [90] e da Mettanant et al. [91] si riscontra un costante aumento di idrogeno e un moderato aumento del metano (Figura 8) quando il tempo di permanenza è stato aumentato rispettivamente di tre volte e sei volte.

Si osserva una diminuzione del carbonio organico totale (TOC) nel prodotto liquido con l'aumento del tempo di residenza, con un conseguente incremento dell'efficienza di gassificazione sia per il carbonio e che per gli idrocarburi.

Il tempo di permanenza ottimale, oltre il quale nessun ulteriore miglioramento dell'efficienza è possibile, dipende da molteplici fattori, tanto da rendere l'analisi estremamente complessa.

Tale fattore è comunque funzione della temperatura operativa: per valori di temperatura più elevati, il tempo di residenza richiesto per una data conversione è più breve. Sono spesso sufficienti, ad esempio, tempi di residenza molto brevi (< 1 min) per raggiungere efficienze molto elevate (> 99%) per reazioni di gassificazione in condizioni operative supercritiche superiori a 600 °C [4].

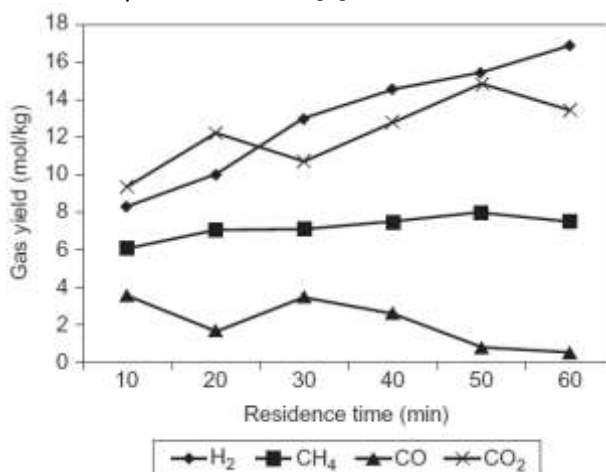


Figura 8. Effetto del tempo di residenza sulla distribuzione dei prodotti gassosi. SCWG in reattore batch di buccia di riso al 2% w/w, T = 650 °C, P = 30 MPa [91]

4.2 Uso di catalizzatori

L'impiego di catalizzatori aiuta la gassificazione della biomassa a temperature più basse mantenendo, allo stesso tempo, valori di alta conversione e di alta efficienza energetica.

Alcuni catalizzatori aiutano anche la gassificazione di materiali il cui trattamento risulta più difficile, come ad esempio la lignina: Watanabe et al. [70] hanno infatti osservato che la resa di idrogeno da lignina a 400 °C e 30 MPa raddoppia se si utilizza un ossido metallico (ZrO₂) come catalizzatore e aumenta di quattro volte con un catalizzatore basico (NaOH) rispetto alla gassificazione senza catalizzatore.

Dunque, uno degli effetti più importante nell'impiego di catalizzatori nella SCWG è la riduzione della temperatura di gassificazione per una data resa. Minowa et al. [18] hanno osservato una riduzione significativa di char nella gassificazione della cellulosa in presenza Na₂CO₃ a 380 °C.

4.3 Carico di solidi nell'alimentazione

A differenza di altri metodi di gassificazione, la frazione di solidi presente nell'alimentazione ha un effetto particolarmente rilevante per la SCWG.

Calcoli termodinamici suggeriscono che la conversione di carbonio in gas diminuisce rapidamente quando il contenuto di solido nell'alimentazione è superiore al 50% [92], ma i risultati sperimentali mostrano che ciò si verifica anche per concentrazioni molto più basse: nei lavori di Mettanant et al. [25] e di Schmieder et al. [14] si evidenzia come l'efficienza inizia già a diminuire quando la concentrazione di solidi supera il valore del 2%.

In Tabella 5 è presentata una tabella elaborata da Mozaffarian et al. [93] in cui sono presentate le evidenze sperimentali che mostrano l'effetto del contenuto di solidi nell'alimentazione, partendo dall'analisi di differenti lavori disponibili in letteratura. Anche se le condizioni sperimentali e le materie prime variano, è possibile classificare questi risultati in gruppi di basso, medio ed alto contenuto di solido:

Tabella 2. Effetto del contenuto di solidi in alimentazione sul processo di SCWG [93]

Reference	C < 2 wt%			2 < C < 10 wt%			C > 10 wt%	
	Holgate [94]	Yu [16]	Kruse [95]	Hao [96]	Xu [13]	Kruse [31]	Yu [16]	Xu [13]
Feedstock	Glucose	Glucose	Wood	Glucose	Formic ac.	Baby food	Glucose	Glucose
Conc. (wt%)	0,01	1,8	1	7,2	2,8	5; 4	14,4	22
P (bar)	246	345	350	250	345	300	345	345
T(°C)	600	600	450	650	600	500	600	600
Reactor type	Flow reactor	Tubular flow	Autoclave	Tubular flow	Tubular flow	CSTR	Tubular flow	Tubular flow
Res. time (s)	6	34	7200	210	34	300	34	34
Carbon conversion efficiency (%)	100	90	91,8	89,6	93	60	68	80
Gas composition								
H₂	61,3	61,6	28,9	24,5	49,2	44,0	25,0	11,0
CO₂	36,8	29,0	48,4	35,5	48,1	41,0	16,6	5,7
CO	-	2,0	3,3	18,3	1,7	0,4	41,6	62,3
CH₄	1,8	7,2	19,0	15,8	1,0	14,6	16,7	16,5
C_{2,3}	-	-	-	5,3	-	-	-	4,5

Ad una concentrazione inferiore al 2% (basso contenuto di solidi) la conversione del carbonio si attesta a valori compresi tra 100% e 92% e si riduce al 60-90% per una concentrazione intermedia (2-10%), fino al 68-80% per valori di concentrazione di solidi superiore al 10%. Dunque, in un processo di gassificazione con acqua supercritica è necessario, al fine di raggiungere alti valori di conversione del carbonio, trattare biomasse con basso contenuto di solidi. Ciò richiede maggiori costi di pompaggio e di smaltimento degli effluenti liquidi che possono rappresentare un grosso impedimento per la commercializzazione della SCWG [1].

Tuttavia l'influenza sull'efficienza della gassificazione è correlata alla tipologia di reattore. Ad esempio, Kruse et al. [31] hanno dimostrato che un reattore agitato mostra dei risultati opposti a quanto precedentemente affermato: efficienza di gassificazione maggiore per più elevate concentrazioni di solido in alimentazione (1,8-5,4%). Di contro i dati ottenuti da Schmieder et al. [14] in reattori tubolari rotanti palesano una diminuzione in termini di efficienza di gassificazione all'aumento del contenuto di solidi (0,2-0,6 M). Nei reattori agitati, il buon grado di miscelazione dei reagenti favorisce una velocità di riscaldamento più rapida rispetto ad altri tipi di reattori e ciò potrebbe essere la spiegazione per quanto osservato da Kruse et al. [31].

Tuttavia la ragione esatta per il calo di efficienza con il contenuto di solido non è ben chiara ed è tuttora una questione importante per lo sviluppo di gassificatori commerciali con SCW.

Come indicato da Lu et al. [90] l'impiego di catalizzatori, alte temperature di processo ed alti tassi di riscaldamento possono evitare la caduta di efficienza per processi in cui si tratta una materia prima con alto contenuto di solidi.

4.4 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. Ciò spiega l'incremento della resa in gas con l'aumento di tale parametro.

Tuttavia non sono presenti numerosi studi sull'argomento: nell'analisi condotta da Sinag et al. [97] è stato osservato che una maggiore velocità di riscaldamento favorisce la resa in idrogeno, metano e CO₂ a scapito della resa in CO.

Matsumura et al. [98] hanno esaminato proprio gli effetti della velocità di riscaldamento sulla conversione del carbonio in processi di SCWG, dimostrando che un aumento del parametro in esame comporta conversioni maggiori.

Nello specifico, per la gassificazione del legno, alcuni lavori hanno evidenziato come riscaldamenti lenti tendano a favorire la formazione di composti refrattari quali il char e una maggiore produzione di CH₄ a scapito di H₂ [10,99].

Tipologia di reattore

I reattori principalmente usati in letteratura per l'applicazione e l'analisi del processo di gassificazione in acqua supercritica su scala di laboratorio, sono prevalentemente sistemi batch, ma sono stati adoperati anche alcuni esempi di reattori operanti in continuo.

A seconda del tipo di miscelazione è possibile distinguere le seguenti tipologie di reattori:

- Reattore agitato (Stirred tank)
- Reattore tubolare, solitamente in acciaio (Tubular steel)
- Tubo capillare in quarzo
- Micro reattore a letto fluidizzato

Un reattore batch rappresenta la tipologia più semplice, non richiede un sistema di pompaggio ad alta pressione per l'alimentazione e può essere usato per quasi tutte le tipologie di biomasse, ciò nonostante, al contrario dei reattori a flusso continuo, non è possibile garantire processi isotermici ed è necessario molto tempo per riscaldare e raffreddare. Inoltre durante la fase di start up iniziale si verificano reazioni che causano la trasformazione delle materie prime in sottoprodotti di processo [1].

La tipologia di reattore gioca un ruolo importante nella valutazione degli effetti della concentrazione dell'alimentazione sulla performance del processo. Mentre si osserva un calo dell'efficienza di gassificazione con la concentrazione dell'alimentazione nei reattori tubolari, nei reattori agitati, come mostrato ad esempio da Matsumura et al. [10] non si ha alcun effetto rilevante.

L'utilizzo di reattori in quarzo è principalmente finalizzato ad una migliore comprensione del processo di SCWG e per identificare le condizioni di processo ottimali.

Potic et al. [100] propongono reattori in quarzo trasparenti da 1 mm ID e 150 mm di lunghezza in cui esporre diverse concentrazioni di composti modello a differenti temperature, pressioni e tempi di residenza.

Dopo la reazione i reattori vengono raffreddati e rotti ad una estremità in modo che possa avvenire il rilascio del gas per essere analizzato dal gas cromatografo.

Tale tecnica presenta i seguenti vantaggi [81]:

- Il quarzo non reagisce nelle condizioni operative;
- Alcuni prodotti di reazione sono direttamente visibili (char, tar);
- Consente la sperimentazione in maniera rapida e sicura

I risultati sperimentali ottenuti con i reattori capillari al quarzo hanno evidenziato che una notevole formazione di tars, soprattutto per basse temperature e alte concentrazioni nell'alimentazione.

I letti fluidizzati rappresentano una valida alternativa per risolvere il problema della formazione di tars e ceneri. L'Università di Twente ha realizzato un reattore a letto fluido in quarzo di diametro interno pari a 1 mm ed esterno 3 mm. Della sabbia di quarzo di diametro pari a 100 μm è utilizzata come agente fluidizzante.

I vantaggi che si conseguono sono legati al processo stesso di fluidizzazione [81]:

- Migliore scambio di massa ed energia all'interno del sistema di reazione;
- Possibilità di utilizzare una sabbia cataliticamente attiva;
- Possibilità di collettare nelle parti basse del micro reattore ceneri e char.

5 Applicazioni della conversione di biomasse in SCWG

Le tre le principali aree di applicazione della gassificazione in acqua supercritica della biomassa sono [1]:

1. Conversione in energia
2. Trattamento dei rifiuti
3. Produzione di chemicals

5.1 Conversione in energia

Il processo di SCWG da biomasse permette la produzione di tre tra le più importanti materie prime dell'industria energetica:

- Bio-oil: potenziale uso nel settore dei trasporti;
- Metanolo: sebbene sia un importante chemical, potrebbe essere utilizzato come combustibile;
- Idrogeno: potenziale uso nelle celle a combustibile.

L'efficienza globale di un sistema di conversione di energia dipende dalla tecnologia utilizzata, dal contenuto di umidità della biomassa e da molti altri fattori.

Yoshida et al. [12] hanno confrontato l'effetto del contenuto di umidità sul rendimento elettrico netto di sette processi per la generazione di energia elettrica da biomasse:

1. Combustione diretta della biomassa
2. Combustione del metanolo prodotto per gassificazione termica convenzionale
3. Combustione del metanolo prodotto da SCWG
4. Ciclo combinato a gassificazione termica convenzionale (IGCC)
5. Ciclo combinato a gassificazione in SCWG
6. Combustione del biogas prodotto da digestione anaerobica
7. Celle a combustibile da reforming di biomasse

È interessante notare come il sistema basato sulla SCWG mostri un'efficienza totalmente indipendente dal contenuto di umidità, mentre per tutti gli altri sistemi, l'efficienza diminuisca con l'aumento dell'umidità. L'efficienza di generazione di energia elettrica è addirittura superiore a quella riscontrata per i sistemi basati sulla combustione convenzionale.

Il ciclo combinato a gassificazione termica (IGCC) mostra un valore di efficienza superiore a quello del sistema integrato con SCWG esclusivamente per biomasse contenenti meno del 40% di umidità: al di sopra del 40%, la sua efficienza scende ben sotto quella della SCWG (Figura 9).

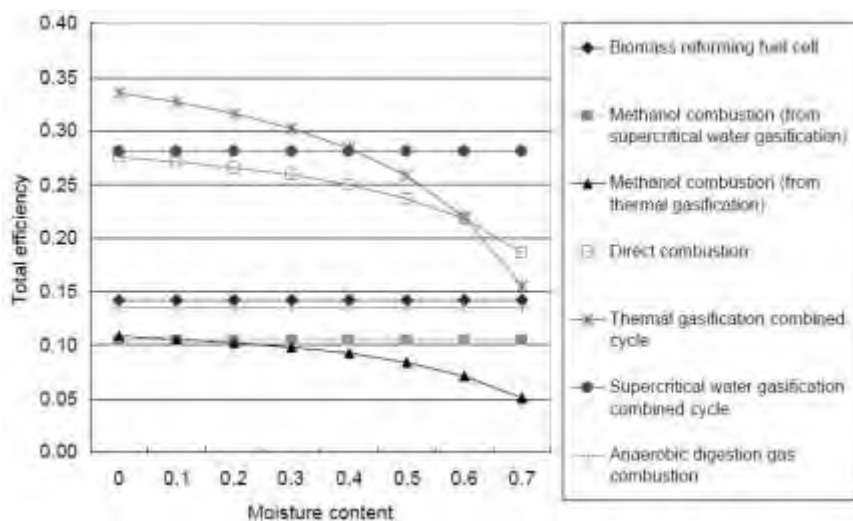


Figura 9. Dipendenza dal contenuto di umidità sul rendimento elettrico netto per differenti processi di trattamento di biomasse [2]

Essi hanno anche confrontato l'efficienza energetica globale di sette processi di trattamento di biomasse finalizzati alla produzione di energia (Figura 10):

1. Combustione del biomass-oil prodotto per liquefazione
2. Combustione del biomass-oil prodotto per pirolisi
3. Combustione del metanolo prodotto per gassificazione termica convenzionale
4. Combustione del metanolo prodotto da SCWG
5. Combustione del gas prodotto per gassificazione termica convenzionale
6. Combustione del gas prodotto da SCWG
7. Combustione del biogas prodotto da digestione anaerobica

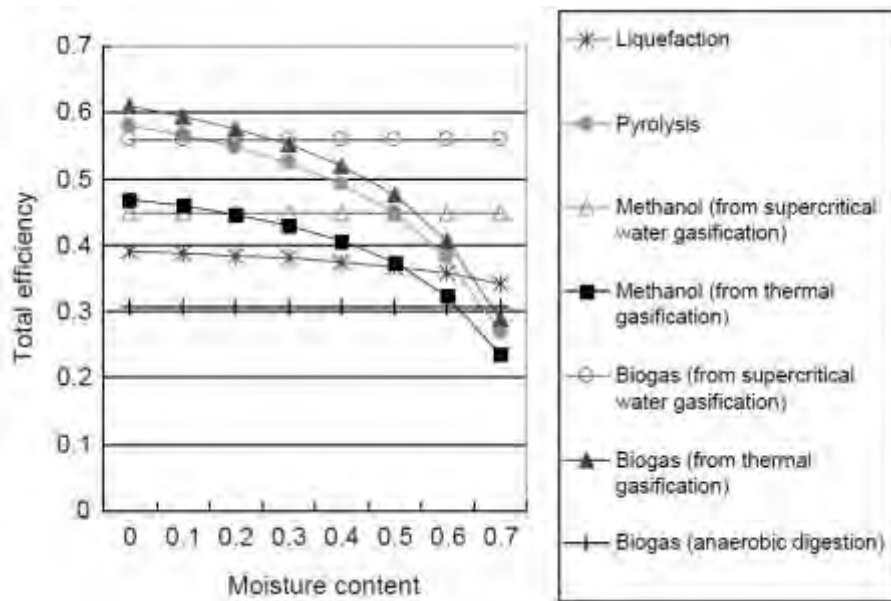


Figura 10. Dipendenza dal contenuto di umidità sull'efficienza globale per differenti processi di trattamento di biomasse [2]

Anche in questo caso i risultati sono identici a quanto ottenuto per l'analisi sul rendimento elettrico netto. Inoltre il processo di SCWG offre la possibilità di separare facilmente la CO₂ dai gas prodotti. Ciò rende tale tecnologia molto interessante per la generazione di energia elettrica e calore da biomassa quando i limiti di emissione di CO₂ diventano vincolanti. Tuttavia, i costi di capitale di un impianto di gassificazione hanno una notevole incidenza sulla redditività economica di questa opzione.

5.2 Trattamento dei rifiuti

Il trattamento dei rifiuti è un'altra interessante applicazione del processo di gassificazione in acqua supercritica, grazie soprattutto alla possibilità di trattare in SCW rifiuti altamente tossici.

Il settore agricolo produce grandi volumi di prodotti non tossici, ma comunque non salutari, come reflui zootecnici e rifiuti orticoli che necessitano di essere smaltiti in modo produttivo.

Molti di essi contengono un contenuto di umidità alquanto elevato, tanto da impedire che processi di trattamenti tradizionali, quali la combustione diretta o la gassificazione termica, possano essere applicati con costi contenuti e sostenibili.

La digestione anaerobica è, al momento, l'opzione più utilizzata, soprattutto nei paesi in via di sviluppo, per la produzione di gas utile (principalmente metano) a partire da simili matrici. Insieme al metano, in un digestore anaerobico, si producono dei fanghi di fermentazione (detti appunto digestati) che vengono solitamente impiegati come fertilizzante.

Tuttavia, oltre al cospicuo tempo richiesto da un processo di digestione anaerobica, il quantitativo di gas prodotto è molto basso, tanto da rendere il processo attraente soltanto per merito del fertilizzante che si produce, il cui prezzo risulta molto competitivo sull'attuale mercato [21].

L'utilizzo dei fanghi di depurazione sui terreni agricoli è diventato sempre più socialmente inaccettabile, dal momento che esso rappresenta una strada a rischio e insicura. Affidarsi alle opzioni agricole e orticole per lo smaltimento dei fanghi di depurazione non rappresenta una soluzione valida a lungo termine per tutta una serie di misure di sostenibilità e di sicurezza [101]. Inoltre, la politica e le leggi che disciplinano i metodi di smaltimento dei fanghi stanno cominciando ad accettare l'idea che è più appropriato trattare i fanghi di depurazione come rifiuti pericolosi piuttosto che come fertilizzanti per il terreno. Al di là del fatto che le norme per lo smaltimento dei fanghi sono sempre più stringenti in tutto il mondo, i terreni disponibili per lo smaltimento dei rifiuti è anche diventato più limitato [4,102,103].

La SCWG degli scarti provenienti dall'industria agricola si configura, dunque, come una valida alternativa visto che, oltre ad essere un processo ecologicamente sostenibile, è svincolata dalla quantità di fanghi prodotti ed è molto più veloce della digestione anaerobica.

Matsumura [21] ha infatti osservato, analizzando il caso in Giappone nel 2002, che un processo di SCWG applicato a tal settore consente il raggiungimento di una migliore efficienza energetica, una produzione di gas con costi più contenuti e un tempo di ammortamento sulla CO₂ inferiore (64,8%, 3,05 ¥/MJ e 4,19 anni, rispettivamente) rispetto ad un processo di biometanazione (49,3%, 3,74 ¥/MJ e 5,05 anni, rispettivamente).

5.3 *Produzione di chemicals*

I solventi sono una componente importante per molte reazioni chimiche. L'acqua subcritica è il più popolare tra i solventi utilizzati per condurre svariate reazioni chimiche per merito del suo basso costo e per il fatto che può essere facilmente smaltita.

Molte sostanze organiche, però, non reagiscono in modo efficiente in essa. Per queste ragioni occorrono dei solventi organici, acidi o basici, in cui condurre numerose reazioni di sintesi, ma essi, a meno che non possano essere recuperati in modo efficiente, sono costosi e pericolosi da smaltire [1].

Grazie alle sue proprietà uniche, la SCW può agire come solvente per svariate reazioni: sulla base degli studi effettuati da Krammer et al. [104] e da Savage [105] è possibile notare come le reazioni di idratazione, di disidratazione, così come le reazioni di idrolisi, possono avvenire in acqua supercritica con buona selettività, resa elevata e in tempi accettabili, senza l'impiego di acidi o basi come materiali di supporto.

Tra le reazioni utilizzate in campo industriale compaiono la disidratazione dell'1,4-butandiolo e della glicerina, nonché l'idrolisi dell'etere acetato, dell'acetonitrile e dell'acetamide, ma l'impiego della SCW nel campo delle biomasse può dar luogo ad interessanti produzioni: ad esempio, durante la sua degradazione in SCW la biomassa produce fenoli (la cui produzione aumenta con la concentrazione dell'alimentazione [31]), materia prima importante per le resine verdi, il legno composito e i laminati industriali [1].

6 Descrizione delle attività svolte e risultati

Il presente capitolo è volto alla presentazione ed analisi dei risultati sperimentali ottenuti attraverso l'utilizzo di un impianto bench scale operante in continuo per la gassificazione in condizioni di acqua supercritica di matrici organiche da biomasse e scarti di processi presso il Centro Ricerche ENEA Trisaia (MT). I test sperimentali hanno riguardato in prima istanza soluzioni facilmente processabili, quali il glucosio, e successivamente si è provveduto alla gassificazione di un fango proveniente da un processo di digestione anaerobica di reflui zootecnici, quale matrice reale al fine di evidenziare le potenzialità del processo stesso ed allo stesso tempo i punti critici che sono fondamentali per il miglioramento e lo sviluppo del processo su una scala più ampia.

6.1 Materiali e metodi

6.1.1 Reattore e reagenti

Il reattore utilizzato per la gassificazione di matrici organiche in acqua supercritica è un reattore tubolare in acciaio inossidabile T316, realizzato dalla Parr Instrument Co.[®], Moline, IL. avente volume disponibile totale di circa 450 mL, progettato per resistere ad una temperatura massima di 550 °C e pressione di 35 MPa.

Il diametro interno è di 25 mm e il diametro esterno misura invece 48 mm, per uno spessore di 23 mm. La lunghezza totale è di circa 112 cm (teste incluse), ma la lunghezza riscaldata è di 90 cm.

Esso è, inoltre, predisposto all'installazione di un sistema di preriscaldamento (costituito da una serpentina in acciaio interna al reattore nella quale il fluido circola per una lunghezza di circa 40 cm) in grado di portare il fluido di processo, precedentemente pressurizzato, fino alla temperatura di 300-350 °C.

In Figura 11 e 12 è presentato lo schema di progetto del suddetto reattore.

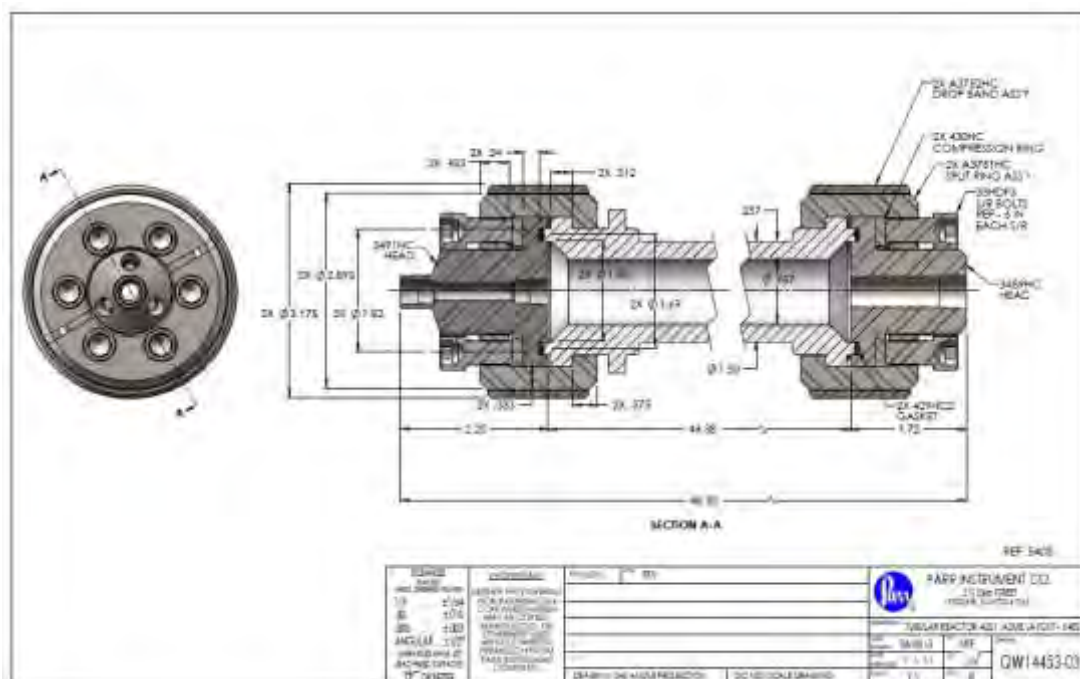


Figura 11. Schema di progetto con relative dimensioni del reattore Parr Instrument Co.[®]

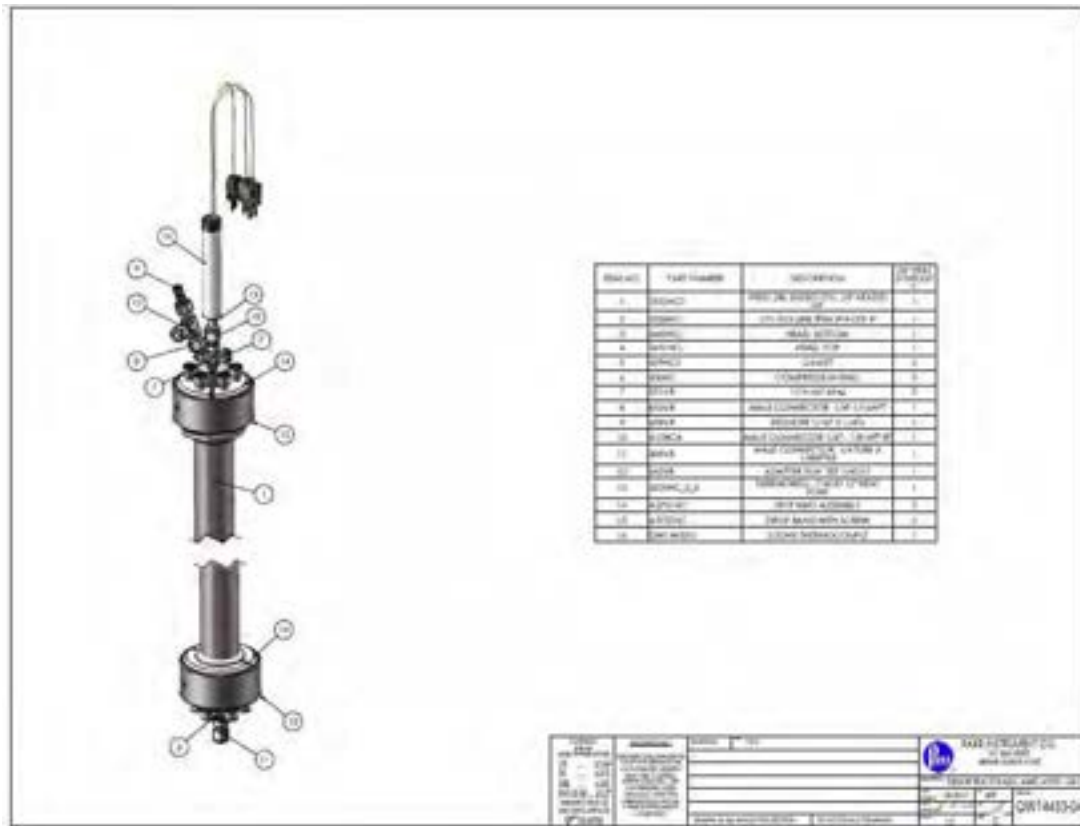


Figura 12. Schema di progetto del reattore Parr Instrument Co.® in cui sono mostrate le principali parti che lo costituiscono.

Il reattore è realizzato con teste flangiate rimovibili provviste di adeguate guarnizioni di tenuta che consentono l'accesso al corpo del reattore per il recupero dei materiali e la pulizia dello stesso.

Esso è provvisto, sulla flangia di testa e in alloggiamenti indipendenti, di:

- Disco di rottura tarato alle condizioni operative di T e P massime ammesse dal sistema (310 bar);
- Manometro analogico e trasduttore di pressione con riporto del segnale al controllore;
- Termocoppia con relativo trasduttore per interfacciamento al controllore.

La flangia di scarico è predisposta per due linee di uscita entrambe intercettate da valvole di regolazione. Su una delle due linee è collegato il condensatore.

Il profilo termico all'interno del reattore è garantito dalla presenza di un riscaldatore elettrico realizzato in fibra ceramica (tipo a conchiglia) isolato termicamente verso l'esterno, che è possibile aprire su tutta la lunghezza. Tale muffola, realizzata dalla Vecstar Limited® – Furnace Division, è composta da tre zone indipendenti di potenza distinta in grado di generare differenti profili termici nella lunghezza del reattore. Ognuna delle tre zone di riscaldamento è gestita da un controllore dedicato, munito di termocoppia e attraverso cui è possibile regolare e/o monitorare la temperatura di esercizio desiderata. In particolare i controllori sono tre ed indipendenti (2 controllori modello 4838 + 1 modello 4848), uno per il pre-riscaldatore e due per le zone di riscaldamento. Essi presentano due moduli di temperatura: il primo per il controllo della regolazione del riscaldamento; il secondo per il collegamento delle termocoppie di monitoraggio. La termocoppia presente nel thermowell centrale del reattore tubolare è del tipo multipla, con possibilità di controllare la stessa in 3 differenti punti del reattore attraverso una doppia lettura in modo da poter controllare sia la temperatura interna al reattore sia quella esterna per ciascuna delle sezioni di monitoraggio. Attraverso l'ausilio del controllore di processo, che gestisce la regolazione della potenza riscaldante, è possibile regolare la temperatura di processo desiderata ed allo stesso tempo effettuare il monitoraggio della stessa nella parte esterna al reattore. Il riscaldatore elettrico è dimensionato per garantire un carico complessivo di 2,4 kW.

La misura della pressione è duplice e viene effettuata in testa al reattore: attraverso il controllore di processo suddetto e mediante un manometro a tubo di Bourdon in acciaio inossidabile T316 che riporta una doppia scala, 0-350 bar e 0-5000 psi.

Il reattore è inoltre fornito di supporti rimovibili per il contenimento di catalizzatori granulari. Tali supporti vengono comunque inseriti in modo da ridurre il volume del reattore al fine di avere tempi di permanenza inferiori e un migliore scambio termico. Nel caso in esame il volume del reattore è ridotto al valore di circa 220 mL.

Il glucosio è utilizzato nella forma anidra in modo da favorire una misurazione della massa più accurata, la sua purezza è superiore al 99% (Carlo Erba Reagents®, IT).

Sono stati condotti due set di prove in ognuna delle quali si è provveduto a variare un solo parametro operativo, come mostrato nella Tabella 6:

Tabella 6. Riepilogo delle prove sperimentali con soluzione di glucosio

PROVA	Conc. Soluzione [g/L]	Portata Aliment. [mL/min]	T [°C]	P [bar]
A	50	5	550	250
B	100	5	550	250
C	150	5	550	250
D	200	5	550	250
E	150	1	550	250
F	150	3	550	250
G	150	5	550	250
H	150	8	550	250
I	150	10	550	250

Come si evince in Tabella 6, le prove sono state condotte alla temperatura di 550 °C ed alla pressione di 250 bar. Nel primo set di prove (prove A-D) si è esplorata la dipendenza dalla concentrazione della soluzione di glucosio, mentre nel secondo set (prove E-I) si è analizzato l'effetto della portata dell'alimentazione sulla performance del processo.

Per quanto attiene invece i test condotti con matrice reale, il fango proviene da un processo di digestione anaerobica su reflui di natura zootecnica le cui principali caratteristiche chimico-fisiche sono riportate in Tabella 7:

Tabella 7. Proprietà chimico-fisiche del fango

Analisi Elementare		Proprietà	
Componente	[% w/w dry]		
Carbonio	1,35	Densità [g/L]	1020
Idrogeno	0,14	HHV [MJ/kg]	15,09
Ossigeno	1,14	LHV [MJ/kg]	14,34
Azoto	0,13	Umidità [% w/w]	95,40
Ceneri	1,84		
H ₂ O	95,40		

L'analisi TGA condotta sul fango preventivamente essiccato (Figura 13) mostra che alla temperatura di 550 °C il contenuto di ceneri è pari al 39,8%.

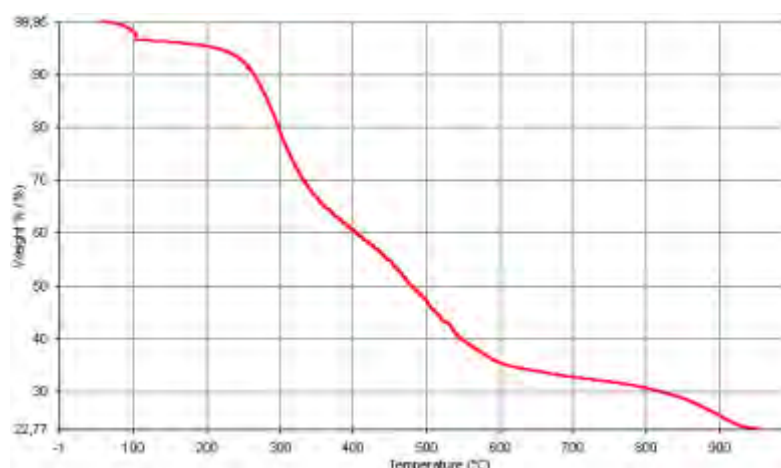


Figura 13. Analisi TGA sul fango

In Figura 13 è mostrata la curva di decomposizione termica del campione di fango analizzato in cui sono riportate le variazioni in termini percentuali della massa del campione in funzione della temperatura.

6.1.2 Impianto bench scale utilizzato

Il sistema adottato è adatto al trattamento di matrici organiche ed in particolare dei digestati, fluidi non newtoniani che presentano in prevalenza un comportamento di tipo pseudo-plastico, senza linearità tra sforzi di taglio applicati e velocità di deformazione, con viscosità che può assumere valori fino a 20 cP e con densità di circa 1-1,5 kg/L [146].

Nello specifico esso è idoneo al trattamento dei fluidi aventi le caratteristiche chimico-fisiche tipiche dei digestati ottenuti dalla digestione anaerobica di matrici organiche indicate in Tabella 8.

Tabella 8. Tipo di matrici alimentabili nel reattore tubolare

Parametro	u.m.	Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
pH	[-]	7,9	7,8	8,0	8,1
Acqua	%wt	90,4	94,6	96,3	98,3
Solidi totali (ST)	%wt	9,6	5,4	3,7	1,7
Ceneri	%wt sui ST	23,0	25,9	32,6	37,9
Solidi volatili (SV)	%wt sui ST	77,0	74,1	67,4	62,1
TKN	%wt sui ST	4,4	5,9	14,0	11,2
N-NH ₄ ⁺	%wt sui ST	2,0	3,0	8,1	8,7

È inoltre possibile trattare sludge alimentati con NaOH in modo da aumentarne il pH fino a valori non superiori a 10; il sistema è resistente a sostanze acide clorurate e solforate fino allo 0,01% vol. La pressurizzazione dell'intero sistema avviene a valle del condensatore attraverso il sistema di controllo manuale che è regolabile alla pressione operativa richiesta. Di seguito è riportato il P&I dell'impianto bench scale:

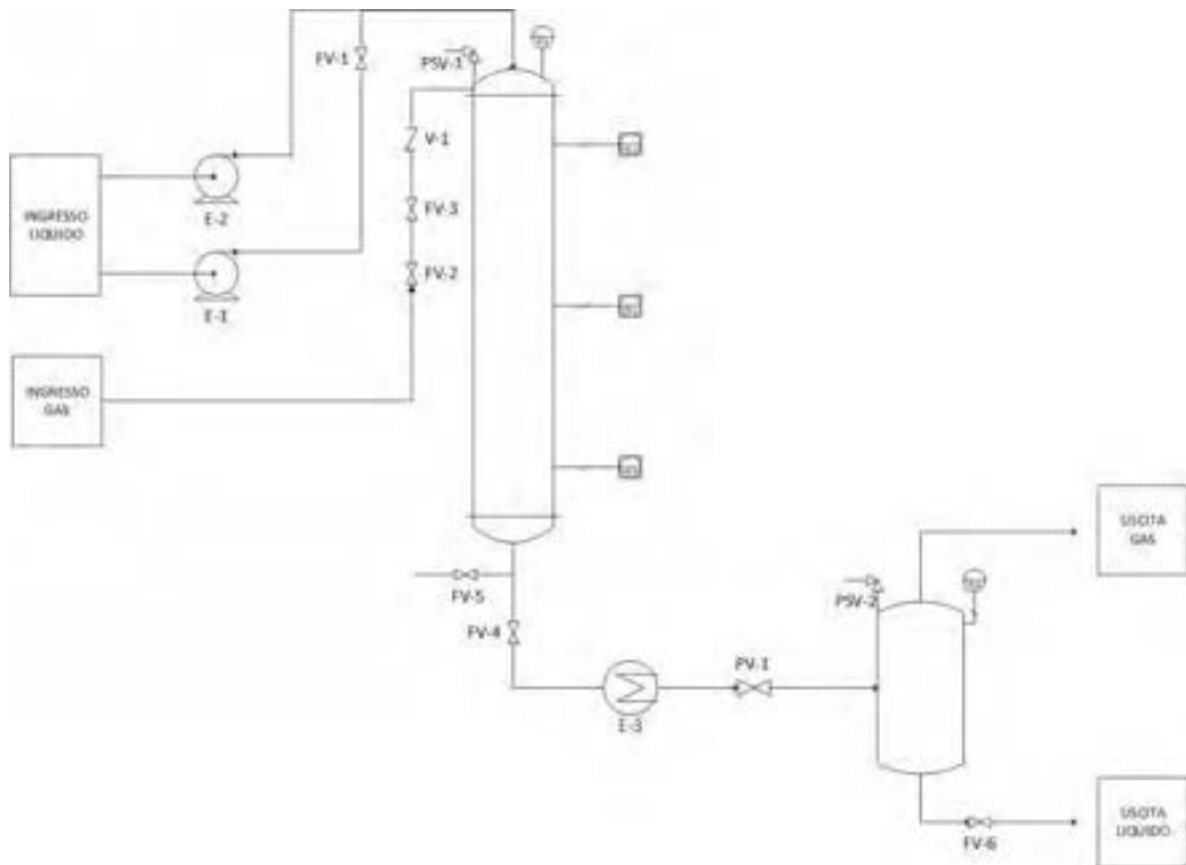


Figura 14. PFD dell'impianto di SCWG utilizzato

Come si evince dalla Figura 14 l'impianto bench scale è costituito dai seguenti macrocomponenti:

- Reattore – Gassificatore (già descritto nel paragrafo precedente)
- Condensatore (E-3)
- Separatore di fase
- Pompe di alimentazione (E-1 e E-2)
- Valvole di regolazione della portata distribuite lungo l'impianto
- Valvola di regolazione della pressione (PV-1) a valle del separatore di fase

Le linee di ingresso/uscita del sistema per l'interfacciamento con altri componenti presentano attacchi e raccordi NPT/SWAGELOK da 1/4" e 1/8".

L'impianto è progettato per consentire l'alimentazione di tre diverse tipologie di fluidi: liquidi puri o soluzioni liquide omogenee, sludge di processo e gas di purge.

Le correnti che confluiscono sulla stessa linea/porta di alimentazione al reattore sono provviste di idonea valvola di regolazione e protette da valvole di non ritorno.

L'alimentazione principale è affidata ad una pompa a siringa, esattamente una Teledyne Isco® Pump 500D, fornita di un cilindro con capacità massima di 508 mL e operante su un range di pressioni di 0,6895-258,6 bar a temperatura ambiente (5-40 °C) con portate che vanno da 0,01 a 204 mL/min. Le alimentazioni liquide accessorie sono invece gestite da una pompa in grado di operare in continuo per una portata massima di 10 mL/min ed una pressione massima di 255 bar, realizzata dalla Dionex®. La linea di purge può essere utilizzata per alimentare gas inerti per eliminare l'aria prima della reazione (inertizzazione del sistema o per rimuovere gas reattivi prima di aprire il reattore alla fine di un test sperimentale. Tale linea comprende un flussimetro per la misurazione della portata inviata, una valvola di intercettazione (FV-2), una valvola di dosaggio (FV-3) e una valvola di ritegno a flusso inverso (V-1) al fine di evitare il flusso verso l'esterno del reattore.

Il condensatore, posto all'uscita del reattore tubolare, è rivestito da una camicia all'interno della quale viene alimentata acqua di raffreddamento. La separazione tra l'acqua di processo e vapori condensabili e la fase

gassosa è garantita dalla presenza del separatore di fase. Di seguito è riportato lo schema indicativo del sistema di controllo della temperatura e della pressione nel reattore:

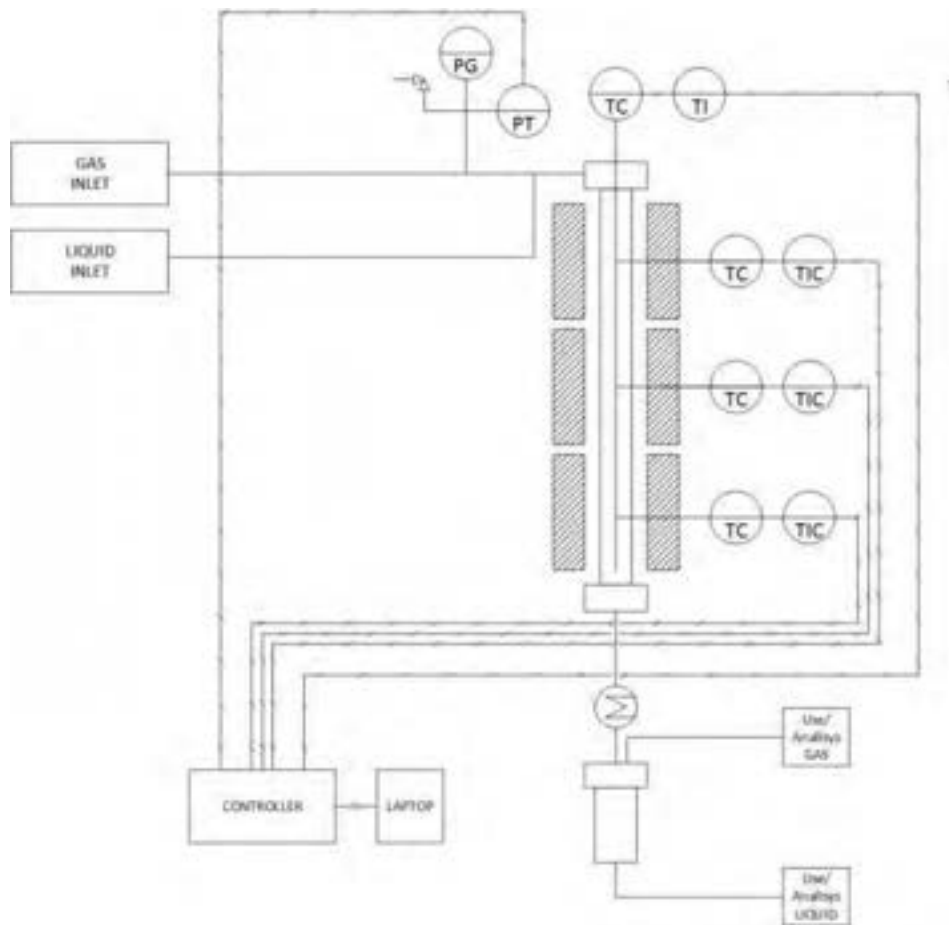


Figura 15. Schema di controllo dell'impianto di SCWG

Come si evince dalla Figura 15 il sistema di controllo e di acquisizione dati permette il controllo e il monitoraggio della pressione e della temperatura di tutti i dispositivi presenti sull'impianto. In particolare esso offre la possibilità di effettuare il controllo della temperatura interna del reattore attraverso la termocoppia alloggiata all'interno dello stesso e della temperatura esterna attraverso le tre termocoppie dedicate. Il controllo di pressione è effettuato in testa al reattore e tutte i dati vengono acquisiti da un computer dedicato, fornito di opportuno software di acquisizione e gestione dei dati trasmessi dai controllori.

6.1.3 Procedura sperimentale

Prima di provvedere all'invio del fluido di processo si predispone il sistema fino al raggiungimento di condizioni stazionarie in termini di temperatura e pressione attraverso lo start up delle muffole e si invia una quantità di acqua demineralizzata tale da pressurizzare il sistema fino al valore di 250 bar.

Si provvede dunque all'invio del fluido di processo ad una portata fissata e intanto si monitorano pressione e temperatura all'interno del reattore.

Nei minuti iniziali, esattamente per un tempo pari al tempo di residenza nel reattore (τ), in uscita dal gassificatore si ha esclusivamente acqua demineralizzata condensata e soltanto dopo un tempo pari a τ si osserva, oltre che ad un condensato di processo, anche del gas.

Dopo un certo intervallo di tempo in cui si assiste ad una condizione di stazionarietà per il processo, si sospende l'alimentazione del fluido di processo e si invia dell'acqua demineralizzata per un tempo pari a τ .

Il flusso della corrente gassosa in uscita è monitorato attraverso un flussimetro (GILMONT Instruments flowmeter, Range 0-15 STD L/min AIR) e il suo valore viene annotato ad intervalli di tempo regolari. Inoltre tale corrente è convogliata in buste di volume noto al fine di una migliore quantificazione.

La sua composizione è analizzata on line mediante un analizzatore di syngas portatile, in grado di effettuare misurazioni in continuo ad intervalli di 3 secondi, ed un micro gas-cromatografo (GC) che invece necessita di almeno 2-3 minuti per elaborare le informazioni.

Il GC utilizzato è modello 3000A della AGILENT che permette di avere un'analisi di precisione dei principali composti gassosi (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8). Lo strumento è equipaggiato con due colonne operanti in parallelo (Molsieve 5A e Poraplot) ed è dotato di rivelatore a conducibilità termica (TCD); il gas di trasporto usato è l'argon.

Di contro la corrente liquida in uscita dal separatore di fase viene raccolta a diversi intervalli di tempo, quantificata e analizzata off line in laboratorio.

La presenza di molecole di aldeidi e acidi carbossilici tipici dei processi di degradazione termica di zuccheri si determina, nel caso degli aldeidi, mediante un HPLC Agilent T con detector DAD e colonna Phenomenex Idro RP 80 con metodica analitica ottimizzata per la separazione di aldeidi e prodotti furfuralici; nel caso degli zuccheri e degli acidi carbossilici si utilizza un sistema HPLC Dionex provvisto di RI su colonna NUCLEOGEL ION 300 OA con metodica ottimizzata per la determinazione di zuccheri, alcoli e acidi carbossilici.

6.2 SCWG del glucosio: risultati e discussione

I risultati ottenuti dalle prove di gassificazione in acqua supercritica di soluzioni di glucosio sono di seguito riportati e analizzati. Nello specifico sono state effettuate otto prove in cui si è provveduto a variare un solo parametro operativo per volta.

Tutte le prove sono state condotte alla temperatura di 550 °C e ad un valore medio di pressione di 250 bar e come illustrato in precedenza le prove possono essere suddivise in due set differenti.

Nel primo set di prove (prove A-D) si è esplorata la dipendenza dalla concentrazione iniziale di glucosio, mentre nel secondo set (prove E-I) si è analizzato l'effetto della portata dell'alimentazione sulla performance globale del processo (Tabella 5).

In Tabella 9 sono presentati i risultati delle prove sperimentali in termini di:

- Rapporto di produzione (RdP): rapporto tra il volume in litri di gas prodotto e la massa complessiva in grammi di biomassa alimentata
- Efficienza globale di gassificazione (GGE): rapporto percentuale tra la massa di gas prodotto e la massa complessiva di biomassa alimentata [96];
- Efficienza elementare di gassificazione (EGE): rapporto percentuale tra le moli di C, H e O nei prodotti gassosi e le moli di C, H e O nella biomassa alimentata;
- Resa potenziale di idrogeno (HYP): rapporto percentuale tra la somma di idrogeno effettivamente prodotto, idrogeno potenzialmente ottenibile per reazione di water-gas shift del monossido di carbonio e per reforming delle specie idrocarburiche rispetto all'idrogeno teoricamente ottenibile per reforming completo della biomassa di partenza [96];
- Resa percentuale di carbonio nella fase liquida (CLY): rapporto percentuale tra il carbonio presente nell'effluente liquido e il carbonio inizialmente presente nell'alimentazione [96].
- Perdita percentuale di carbonio nei tars (CTAR): rapporto percentuale tra il carbonio presente nei tar depositati nell'impianto (principalmente nel condensatore) e il carbonio inizialmente presente nell'alimentazione.
- Produzione percentuale di char rispetto alla massa di biomassa alimentata.

I valori riscontrati per i suddetti parametri di efficienza non mostrano dei trend precisi per quanto concerne la dipendenza dai parametri operativi in esame, ad eccezione del parametro CLY che sembrerebbe decrescere al diminuire della concentrazione iniziale di glucosio e della portata di alimentazione, tuttavia la produzione di char, che ha causato il plugging del reattore, sembrerebbe fortemente legata ai due parametri operativi esaminati, infatti si è riscontrata una cospicua formazione di materiale solido soltanto nelle prove con alta concentrazione di biomassa (Prova A) e con portata dell'alimentazione spinta (H - I):

Tabella 9. Risultati delle prove sperimentali di SCWG di glucosio (T = 550 °C, P = 250 bar)

PROVA	Alimentazione		RdP [L/g]	GGE [%]	EGE [%]			HYP [%]	CLY [%]	CTAR [%]	Char [% wt]
	[g/L]	[mL/min]			C	H	O				
A	50	5	0,17	18,2	18,2	11,4	19,0	13,1	13,9	67,8	-
B	100	5	0,10	9,9	9,7	7,4	10,4	7,4	9,7	80,6	-
C	150	5	0,15	16,3	16,9	10,3	16,5	12,3	8,5	74,6	-
D	200	5	0,11	12,0	12,4	7,4	12,2	9,0	5,5	60,7	8,6
E	150	1	0,07	7,1	7,2	5,3	7,3	5,5	13,4	79,4	-
F	150	3	0,17	17,9	19,2	13,2	17,5	15,2	7,3	73,5	-
G	150	5	0,15	16,3	16,9	10,3	16,5	12,3	8,5	74,6	-
H	150	8	0,11	11,9	12,6	7,7	11,8	9,7	9,3	56,3	8,7
I	150	10	0,10	10,8	11,5	6,4	10,7	8,6	15,6	53,5	7,8

In ogni modo ciascuna prova può essere suddivisa in tre fasi distinte:

1. **Fase di avvio (start up):** è la fase che racchiude l'intervallo di tempo tra l'inizio della prova (invio della soluzione di glucosio) e il raggiungimento delle condizioni stazionarie;
2. **Fase di stato stazionario (steady state):** è la fase di maggiore interesse, dato che è rappresentativa dell'effettivo processo di SCWG (in questo stadio il sistema tende a mantenere un comportamento costante nel tempo);
3. **Fase conclusiva (drop):** è la fase che include il lasso di tempo tra la sospensione dell'invio della soluzione di glucosio e lo stop della prova.

Nelle tabelle 10 e 11 sono riportate le composizioni molari medie dei prodotti gassosi nelle tre fasi per ognuna delle 4 prove effettuate.

Tabella 10. Composizione del gas prodotto (% vol). Prove A-D

PROVA	g/L		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
A	50	START UP	25,4	36,8	23,5	11,6	1,9	0,8
		STEADY STATE	15,0	42,8	27,6	11,6	2,0	1,0
		DROP	15,5	46,6	20,8	13,3	2,4	1,4
B	100	START UP	32,9	19,9	36,7	9,0	1,4	0,1
		STEADY STATE	14,6	44,8	20,2	16,0	2,9	1,5
		DROP	13,6	45,8	21,1	14,3	3,3	1,8
C	150	START UP	10,4	19,1	59,4	9,3	1,9	0,0
		STEADY STATE	11,6	45,1	20,3	18,6	3,5	0,7
		DROP	11,0	46,2	22,4	16,3	3,1	0,7
D	200	START UP	15,0	39,9	25,2	16,1	3,4	0,5
		STEADY STATE	11,0	45,5	21,1	17,4	4,1	0,9
		DROP	10,1	46,3	26,7	13,0	3,1	0,9

Nella tabella 10 sono presentate le prove A-D in cui si è investigato l'influenza della concentrazione di glucosio nell'alimentazione sulla composizione del gas prodotto. In base all'analisi delle concentrazioni medie per ognuna delle fasi sopra elencate è possibile notare come, in generale, si abbia, con l'aumento della concentrazione iniziale di glucosio, un aumento del contenuto di CO, CH₄ e C₂H₆ a scapito di H₂. Per quanto

riguarda la concentrazione di CO₂ non si osserva un trend preciso, anche se nella prova A si riscontra un contenuto di tale gas notevolmente maggiore rispetto alle altre tre prove in esame.

In Tabella 11 si riportano i risultati ottenuti variando la portata in alimentazione a concentrazione in glucosio fissata:

Tabella 11. Composizione del gas prodotto (% vol). Prove E-I

PROVA	mL/min		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
E	1	START UP	17,7	24,2	39,8	14,5	3,6	0,2
		STEADY STATE	15,9	38,8	19,9	18,6	5,5	1,3
		DROP	13,7	42,1	21,5	17,1	4,3	1,4
F	3	START UP	13,1	24,6	48,4	10,7	1,6	1,8
		STEADY STATE	9,2	46,9	18,3	19,5	4,1	2,0
		DROP	12,1	46,9	17,3	19,2	3,6	0,9
G ≡ C	5	START UP	10,4	19,1	59,4	9,3	1,9	0,0
		STEADY STATE	11,6	45,1	20,3	18,6	3,5	0,7
		DROP	11,0	46,2	22,4	16,3	3,1	0,7
H	8	START UP	11,9	47,2	18,8	16,2	3,6	2,3
		STEADY STATE	10,4	47,3	24,2	13,1	2,7	2,2
		DROP	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I	10	START UP	13,1	52,9	10,5	16,8	4,5	2,2
		STEADY STATE	8,6	53,0	24,3	9,7	2,5	2,0
		DROP	ND	ND	ND	ND	ND	ND

In Tabella 11 sono presentate le prove E-I in cui si è esaminata la distribuzione del gas prodotto in funzione della portata volumetrica dell'alimentazione.

Le evidenze sperimentali ottenute da tale set di prove sembrerebbero abbastanza chiare, infatti con l'aumento della portata di alimentazione (che comunque incide considerevolmente sul tempo di residenza nel reattore) si è osservato un maggiore allontanamento dalla distribuzione suggerita dall'analisi termodinamica. Si può osservare, infatti, un aumento rilevante del contenuto di monossido a scapito del contenuto di idrogeno e metano. Tuttavia le frazioni di CO₂, etano e propano mostrano lievi cambiamenti al variare del parametro in esame.

Nelle Figure 16 e 17 sono invece presentate le distribuzioni dei prodotti gassosi dal tempo zero (tempo di inizio alimentazione della soluzione di glucosio) fino allo stop della prova.

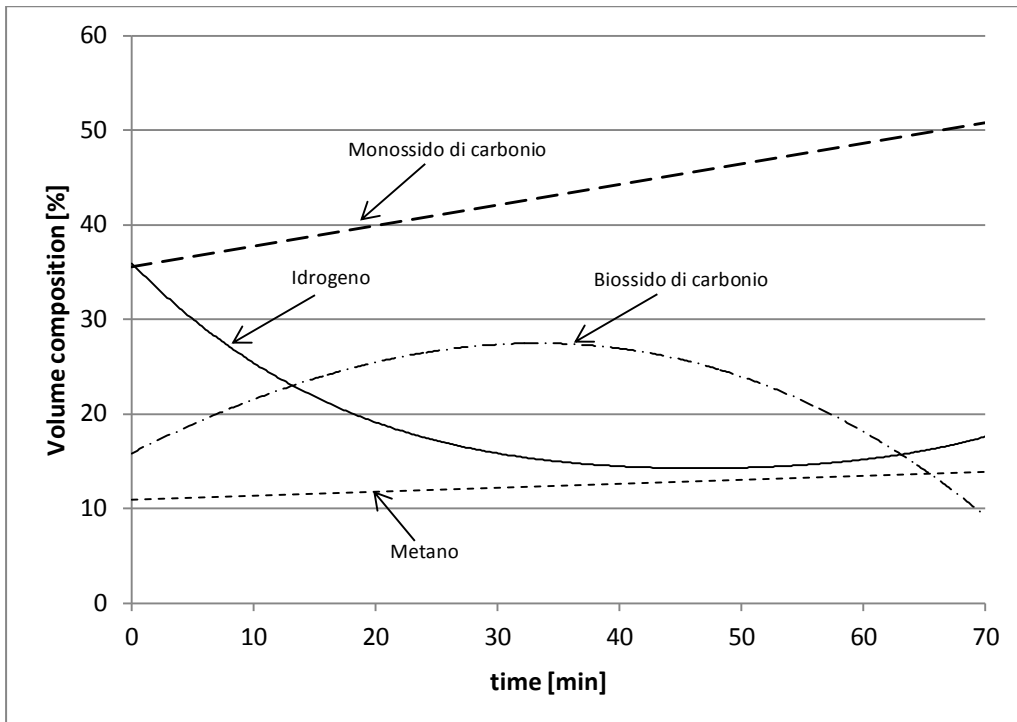


Figura 16a. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
 Feed: 5 mL/min; Conc.: 50 g/L di glucosio. Test A
 Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

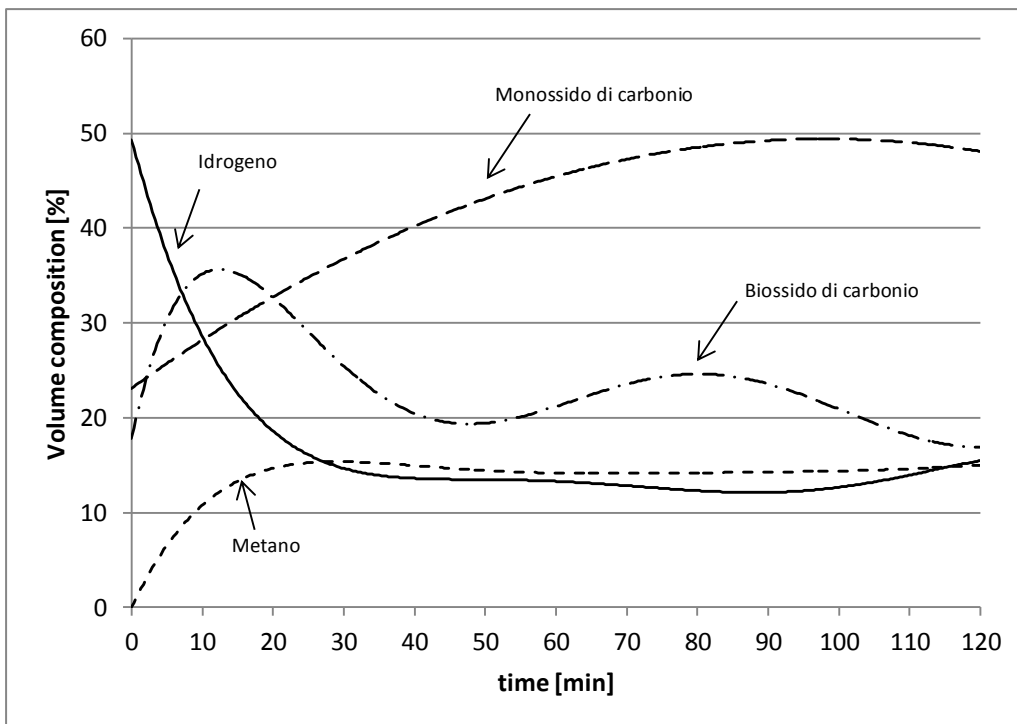


Figura 16b. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
 Feed: 5 mL/min; Conc.: 100 g/L di glucosio. Test B
 Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

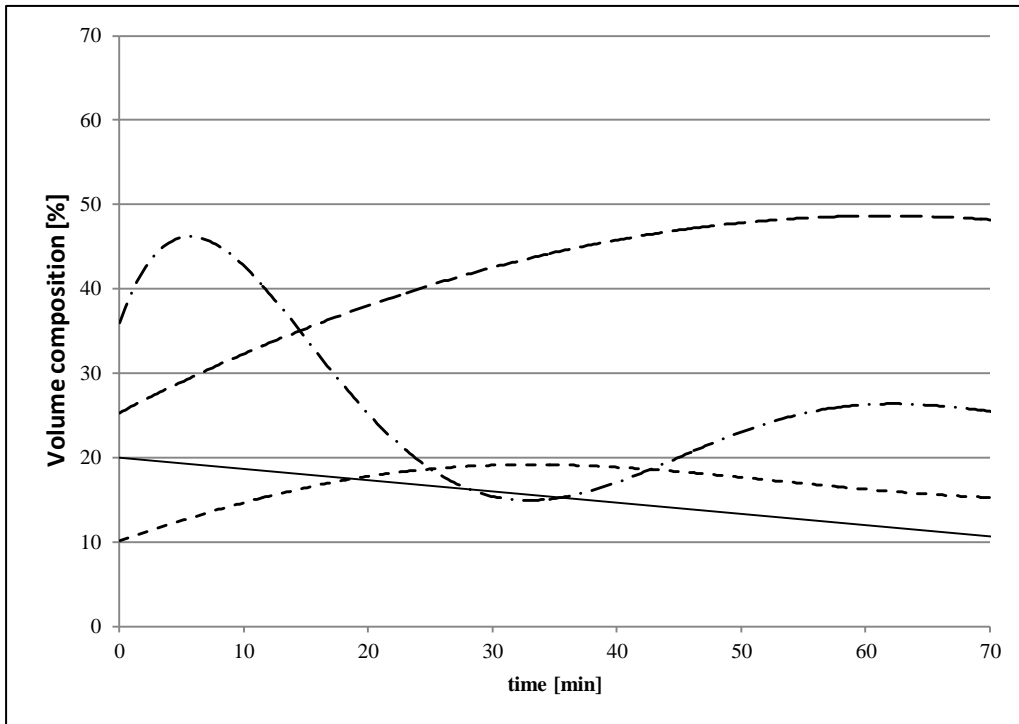


Figura 16c. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 5 mL/min; Conc.: 150 g/L di glucosio. Test C
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

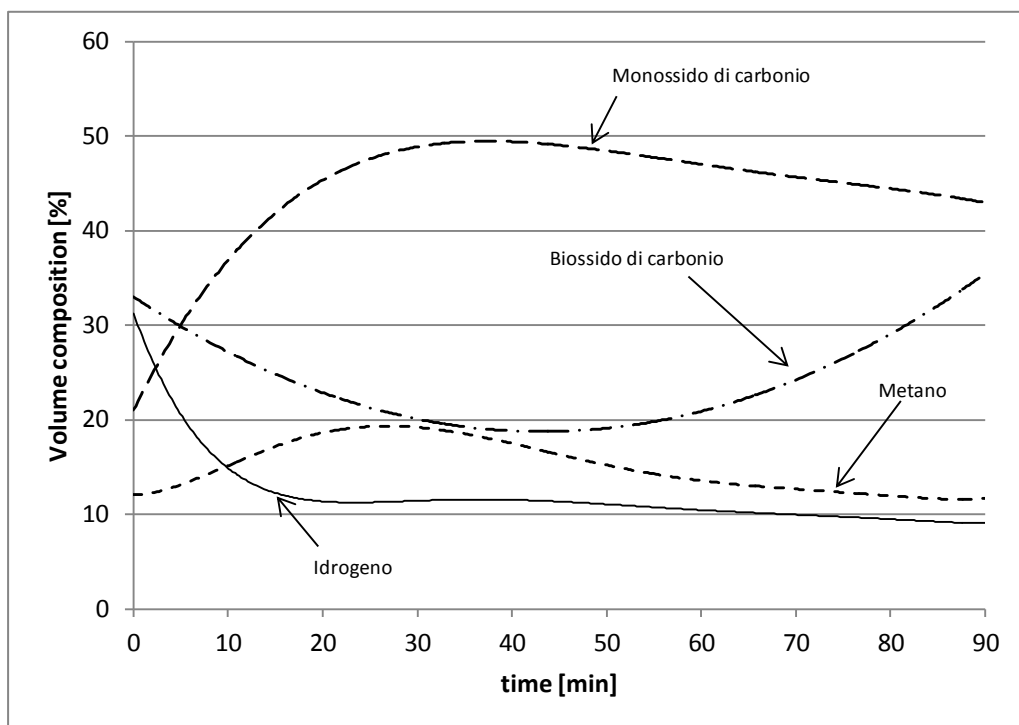


Figura 16d. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 5 mL/min; Conc.: 200 g/l di glucosio. Test D
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

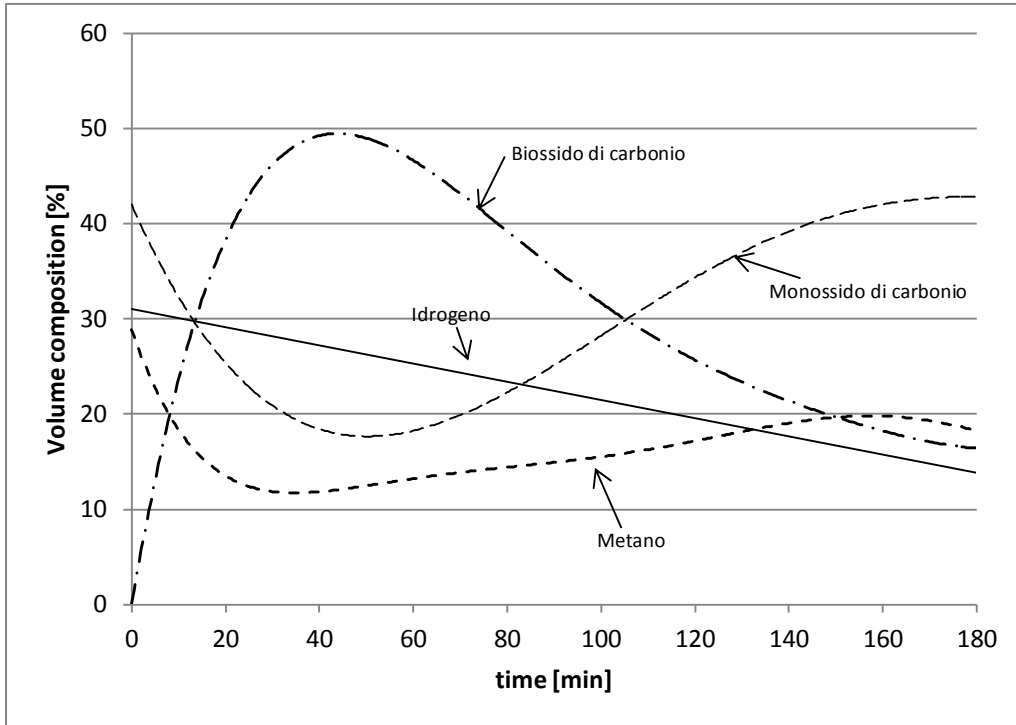


Figura 17a. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 1 mL/min; Conc.: 150 g/L di glucosio. Test E
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

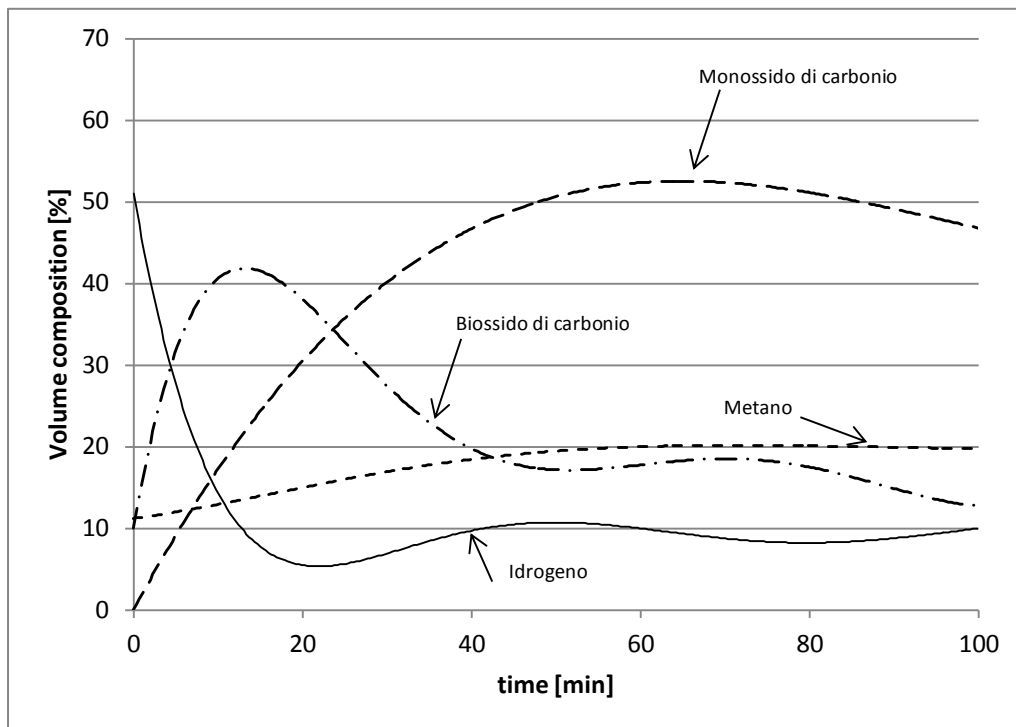


Figura 17b. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 3 mL/min; Conc.: 150 g/L di glucosio. Test F
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

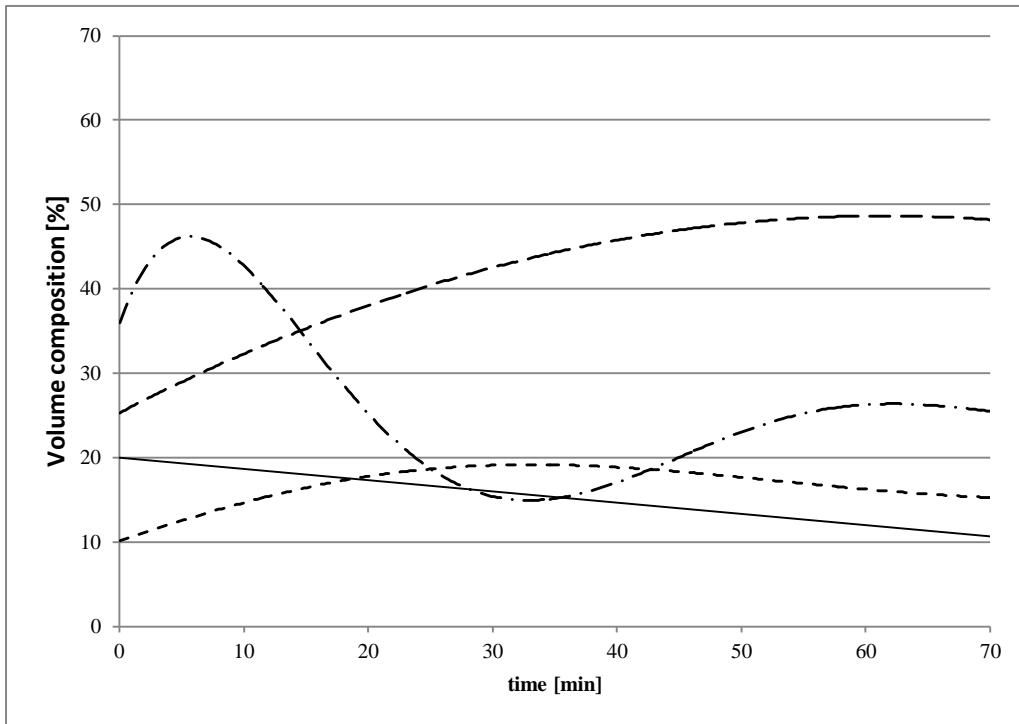


Figura 17c. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 5 mL/min; Conc.: 150 g/L di glucosio. Test G
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

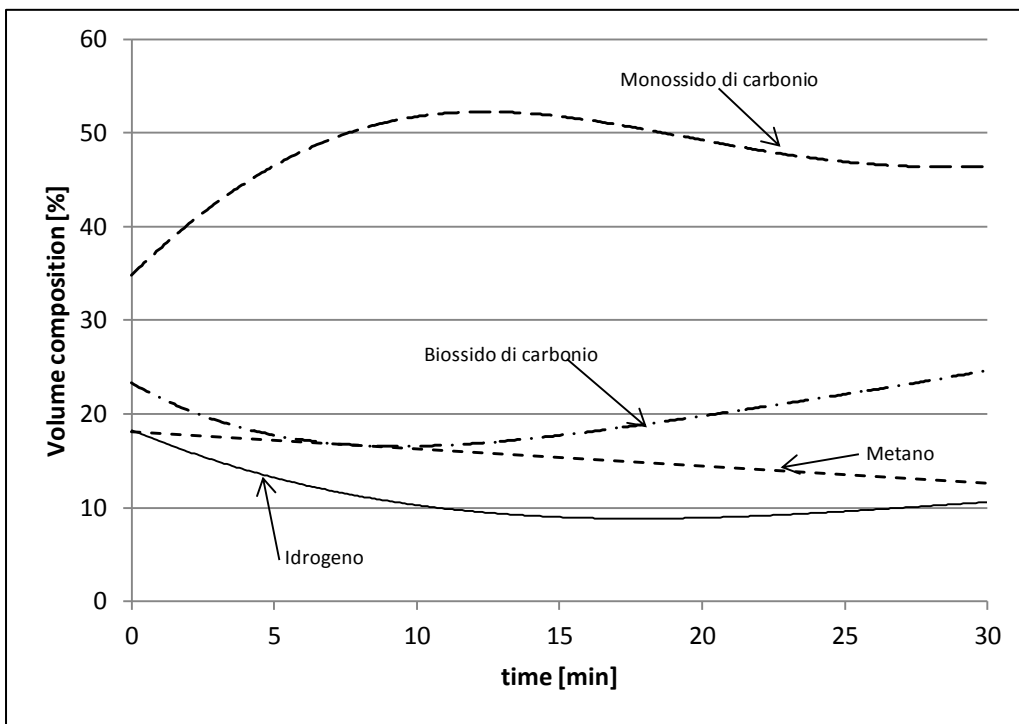


Figura 17d. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 8 mL/min; Conc.: 150 g/L di glucosio. Test H
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

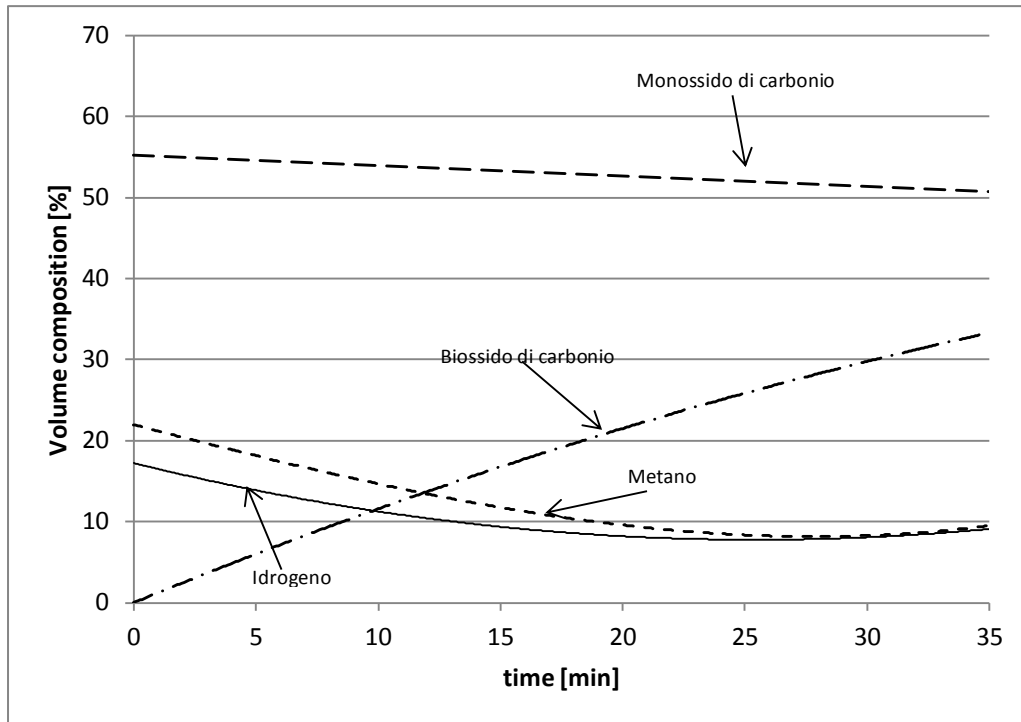


Figura 17e. Distribuzione nel tempo della composizione del gas prodotto.
Feed: 10 ml/min; Conc.: 150 g/l di glucosio. Test I
Composizione Molare [%] vs Tempo [min]

Al fine di rendere più evidente quanto affermato in merito alle condizioni di stazionarietà del processo, di seguito sono mostrate rispettivamente, l'influenza della concentrazione in glucosio sulla composizione del syngas prodotto (Figura 18), così come della portata di glucosio alimentata al processo (Figura 19):

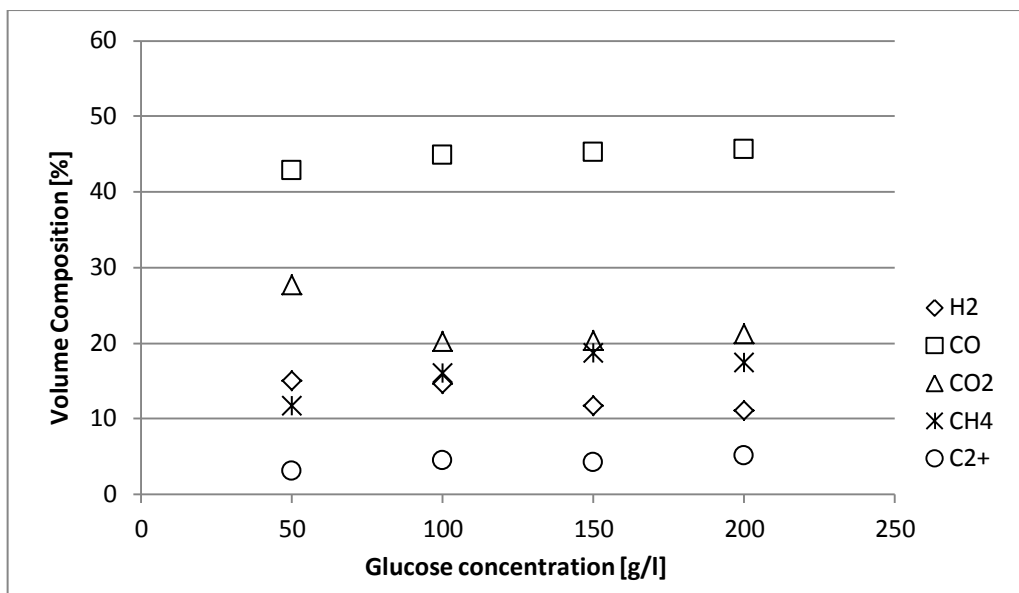


Figura 18. Influenza della concentrazione in glucosio sulla composizione del syngas prodotto

Fissata la portata di glucosio a 5 mL/min in ingresso all'impianto è possibile vedere dalla Figura 18 che, per ciascuna specie molecolare, c'è una tendenza particolare in termini di composizione molare nello stato pseudo-stazionario; in particolare è possibile notare che la concentrazione volumetrica dell'anidride carbonica diminuisce all'aumentare della concentrazione di glucosio e questo stesso andamento si è mostrato valido

anche per l'idrogeno. Il monossido di carbonio, il metano e le specie del tipo C₂⁺, come etano e propano, hanno invece una tendenza opposta, ovvero un aumento della loro concentrazione volumetrica all'aumentare della concentrazione di glucosio. Questo effetto può essere dovuto principalmente alla reazione nelle quali è coinvolta l'acqua, infatti al diminuire del suo contenuto nella soluzione di glucosio vengono sfavorite le reazioni di riforma, come la CO-shift e le reazioni di reforming del CH₄ (e C₂ + species) con conseguente aumento del contenuto delle specie C⁺ e diminuzione delle specie provenienti da stadi di riforma come idrogeno ed anidride carbonica.

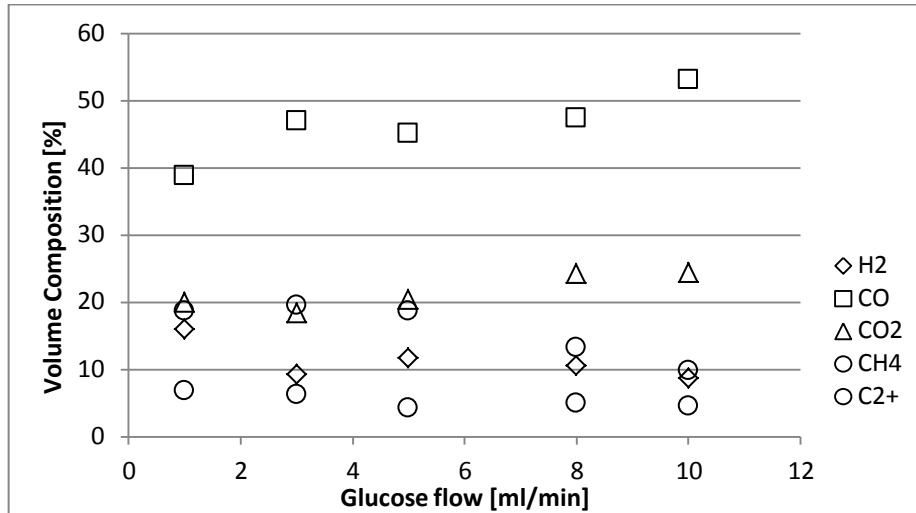


Figura 19. Influenza della portata di glucosio sulla composizione del syngas prodotto

La Figura 19 mostra l'effetto della portata di glucosio in termini qualità di syngas prodotto. E' possibile notare come, all'aumentare della portata di glucosio, fissata la sua concentrazione a 150 g/L, c'è una diminuzione del tempo di residenza nel reattore e di conseguenza una diminuzione delle specie carboniose come metano e C₂⁺ che, in tali condizioni, non hanno tempo sufficiente al loro possibile reforming verso la produzione di idrogeno com'è possibile notare anche in tabella 9.

In tabella 12 e nelle successive figure 20-21 sono riportati i risultati delle analisi condotte sulla fase liquida raccolta in uscita dall'impianto. In alcuni casi il cromatogramma ha mostrato un vasto range di picchi, rilevando la presenza di molecole con formula ignota. Tuttavia tali molecole sono state raggruppate in una sola molecola con formula nota che mostra il medesimo fattore di risposta RF:

Tabella 12. Analisi della fase liquida di SCWG del glucosio, PROVE A-I

	Concentrazione [ppm]							
	A	B	C (G)	D	E	F	H	I
Xilosio	141,8	2,7	311,0	254,4	59,4	100,9	180,9	133,3
Xilitolo	28,2	30,0	33,4	28,4	49,1	27,7	32,3	83,9
Acido lattico	45,5	21,5	19,3	352,5	37,7	23,0	852,8	336,1
Acido acetico	2770	4597	4481	5430	12213	4846	5819	12193
Glicerolo	301,6	210,7	89,3	470,8	117,2	57,0	743,9	736,7
Etanolo	0,0	3,3	122,9	100,1	60,0	83,8	105,5	166,7
Idrochinone	26,1	59,8	139,6	183,9	53,0	105,5	212,7	264,8
5-HMF	96,9	37,8	6,6	610,7	14,2	9,5	1008,6	1715,0
Alcol furfurilico	32,1	37,0	22,1	113,0	22,7	21,8	241,9	188,1
2-Furaldeide	229,3	117,3	56,2	760,1	24,9	44,8	1250,1	2044,9
Catecolo	36,8	76,8	90,3	143,7	0,0	71,5	180,5	341,7
4-HBA	56,1	51,0	74,1	192,9	11,3	40,7	240,8	369,9
Syringaldeide	181,1	79,3	158,1	272,0	220,6	151,5	198,7	185,4

Al fine di rendere più chiara l'influenza della concentrazione di glucosio sulla composizione della fase liquida, di seguito si riportano le comparazioni per le singole specie al variare della suddetta concentrazione:

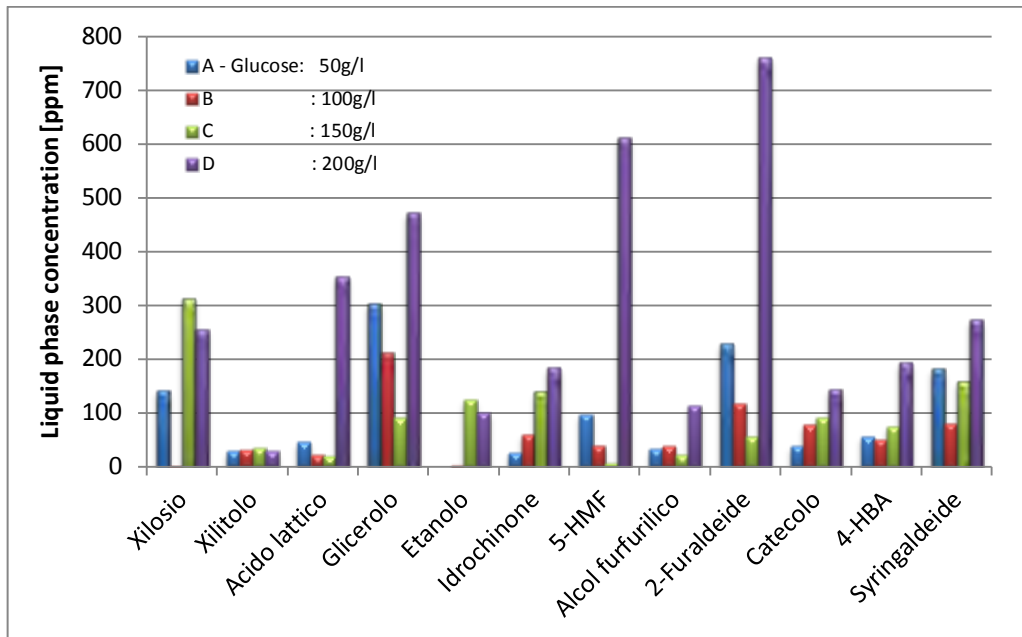


Figura 20a. Composizione della fase liquida. Prove A-D –Feed: 5 mL/min

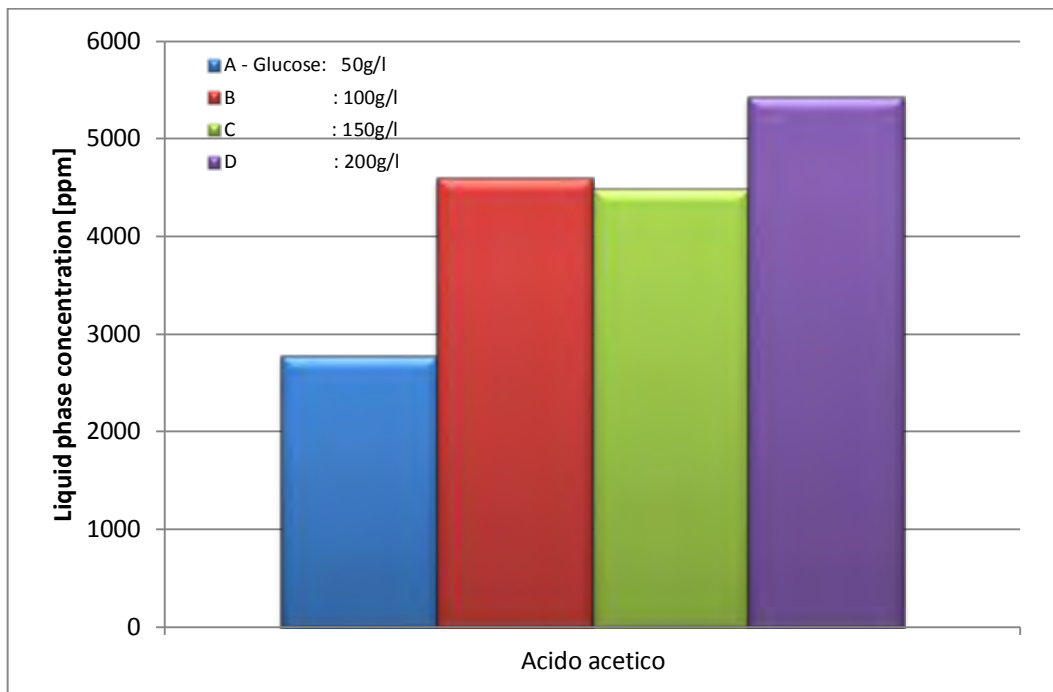


Figura 20b. Composizione della fase liquida. Prove A-D –Feed: 5 mL/min

Dalle figure 20a e 20b risulta subito evidente la predominanza della specie acido acetico rispetto a tutte le altre riscontrate e rappresenta circa l'80% della fase liquida ottenuta dal processo. L'andamento dell'acido acetico in fase liquida risulta essere crescente al crescere della concentrazione, andamento non sempre riscontrato per altre specie presenti in fase liquida. Tra le altre specie analizzate in fase liquida, spiccano la 2-furaldeide, il 5-HMF ed il glicerolo. Mettendo a sistema le informazioni ottenute dai grafici delle figure 20 con quelle di Tabella 9 è possibile notare come la produzione di syngas abbia, di converso, andamento opposto

rispetto alla fase liquida, diminuendo all'aumentare della concentrazione. Tale fenomeno potrebbe essere imputabile alla presenza di un intermedio di degradazione, nella fattispecie acido acetico, dal quale poi si sviluppano le reazioni di reforming per costituire la fase gassosa.

Analogamente nelle figure 21a e 21b è riportata l'influenza della portata di glucosio, fissata la concentrazione, al variare della portata di feed:

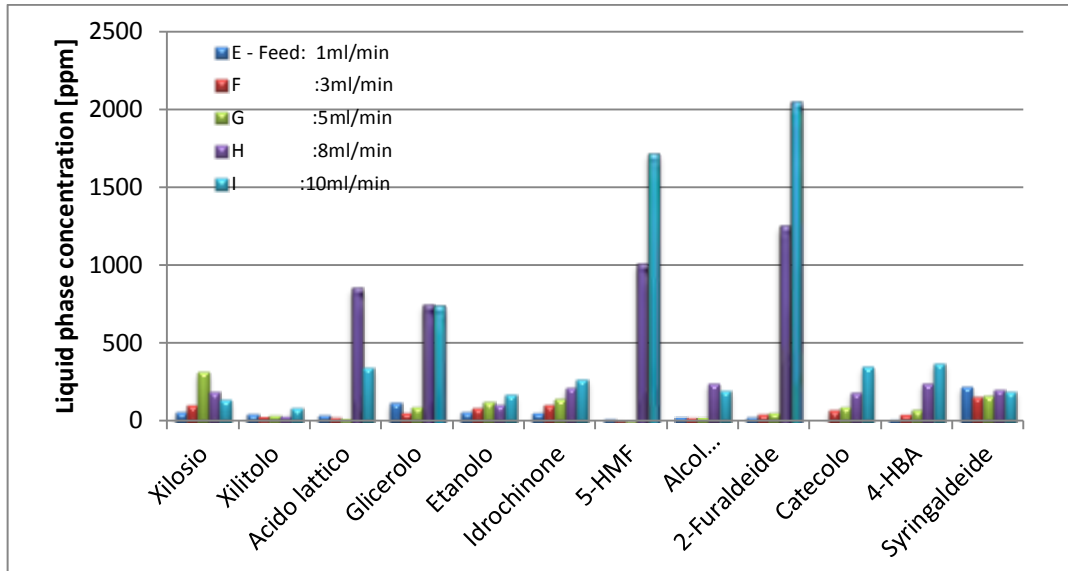


Figura 21a. Composizione della fase liquida. Prove E-I – Glucose concentration: 150 g/L

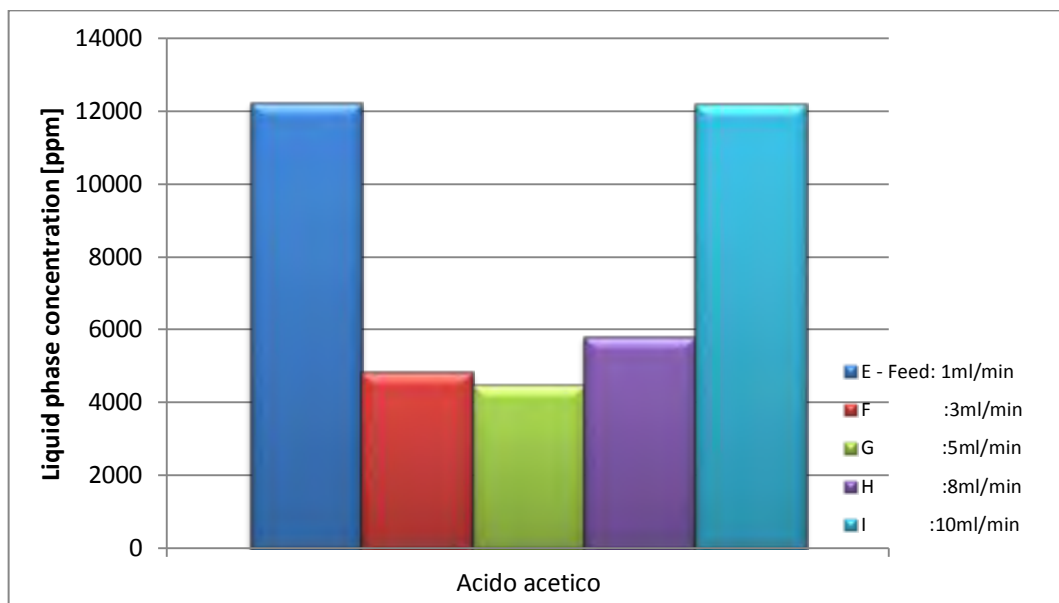


Figura 21b. Composizione della fase liquida. Prove E-I – Glucose concentration: 150 g/L

Riferendoci al componente predominante nella fase liquida, l'acido acetico, è possibile notare un andamento prima decrescente e poi crescente al crescere della portata di glucosio; tale fenomeno risulta alquanto anomalo sebbene in parte giustificati dal plugging avvenuto per i test H e I, corrispondenti alle portate più elevate alimentate al reattore, inficiandone di conseguenza l'interpretazione dei dati ottenuti dalla fase liquida e gassosa. Ulteriori approfondimenti sperimentali risultano necessari per una corretta interpretazione fenomenologica.

6.3 SCWG del fango da digestione anaerobica di reflui zootecnici: risultati e discussione

I risultati ottenuti dalle prove di gassificazione in acqua supercritica su un fango proveniente da un processo di digestione anaerobica per reflui zootecnici sono di seguito riportati e analizzati. Nello specifico sono state effettuate due prove a differente portata di alimentazione. Entrambe le prove sono state condotte alla temperatura di 550 °C e alla pressione di 250 bar.

In Tabella 13 sono presentati i risultati delle prove sperimentali in termini di rapporto di produzione (RdP), efficienza globale di gassificazione (GGE), efficienza elementare di gassificazione (EGE), resa potenziale di idrogeno (HYP), resa percentuale di carbonio nella fase liquida (CLY), perdita percentuale di carbonio nei tars (CTAR) e produzione percentuale di char rispetto alla massa di biomassa alimentata:

Tabella 13. Risultati delle prove sperimentali di SCWG del fango (T = 550 °C, P = 250 bar)

PROVA	Portata [mL/min]	RdP [L/g]	GGE [%]	EGE [%]			HYP [%]	CLY [%]	CTAR [%]	Char [wt %]
				C	H	O				
1	4	0,17	17,0	19,5	30,9	41,6	2,4	13,5	67,0	-
2	6	0,21	18,6	21,1	44,6	44,7	3,1	17,8	61,1	-

In tabella 14 sono riportate le composizioni molari medie dei prodotti gassosi nelle tre fasi salienti per ognuna delle prove effettuate. In base all'analisi delle concentrazioni medie per ognuna delle fasi sopra elencate è possibile notare come al variare della portata di alimentazione non si osserva un cambiamento rilevante nella distribuzione dei prodotti gassosi:

Tabella 14. Composizione del gas prodotto (% vol)

PROVA	mL/min		H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
1	4	START UP	27,1	27,3	30,1	11,7	2,4	1,3
		STEADY STATE	35,7	0,0	52,3	9,7	1,6	0,7
		DROP	40,5	0,3	41,9	13,5	2,8	1,2
2	6	START UP	53,4	0,0	34,3	10,2	1,3	0,8
		STEADY STATE	35,6	0,0	49,9	11,3	2,0	1,3
		DROP	45,6	0,0	35,9	14,7	2,5	1,3

La Tabella 14 mostra anzitutto che, rispetto alle prove condotte con il solo glucosio, in condizioni pseudo-stazionarie, il monossido di carbonio risulta praticamente assente e quello che si ottiene è essenzialmente una miscela composta per circa il 50% in vol da idrogeno e specie C+(metano, etano e propano) e la restante parte da anidride carbonica, facilmente separabile in tali condizioni operative. Il ridotto numero di test non permette di poter avanzare interpretazioni in merito all'influenza della portata sulla qualità del gas ottenuto, ciononostante per entrambe le prove sperimentali, ripetute in triplo, non si è riscontrato plugging del reattore. In termini di qualità della fase liquida ottenuta, in analogia con i test nel quale l'alimentazione era costituita da glucosio, è possibile evidenziare la presenza di una specie maggioritaria, quale l'acido acetico, come mostrato in Figura 22 sebbene con concentrazioni nettamente inferiori rispetto a quelle ottenute con glucosio quale alimentazione:

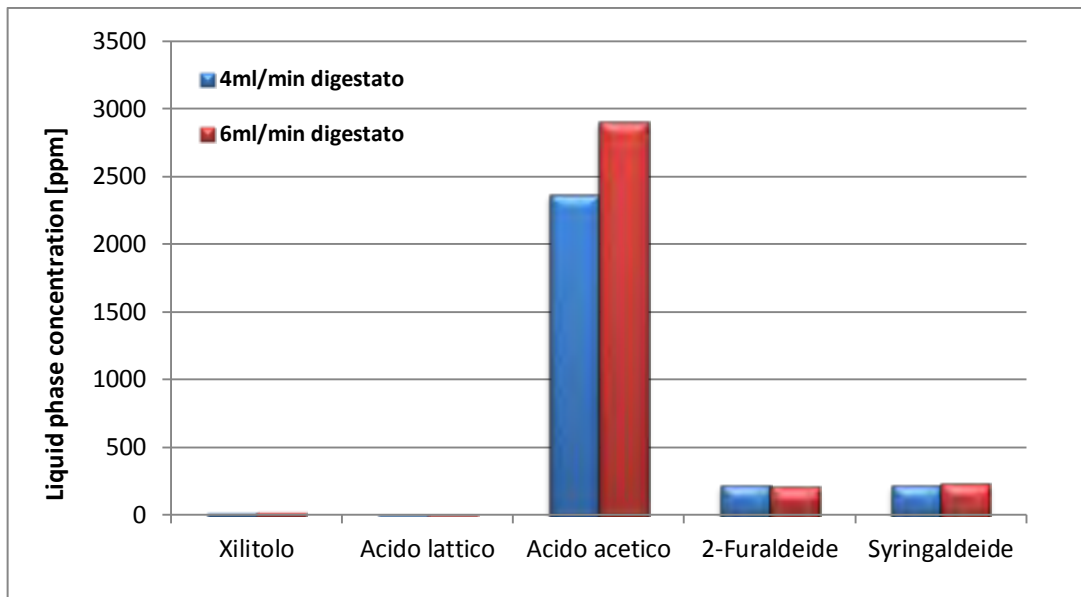


Figura 22. Composizione della fase liquida. Prove 1-2

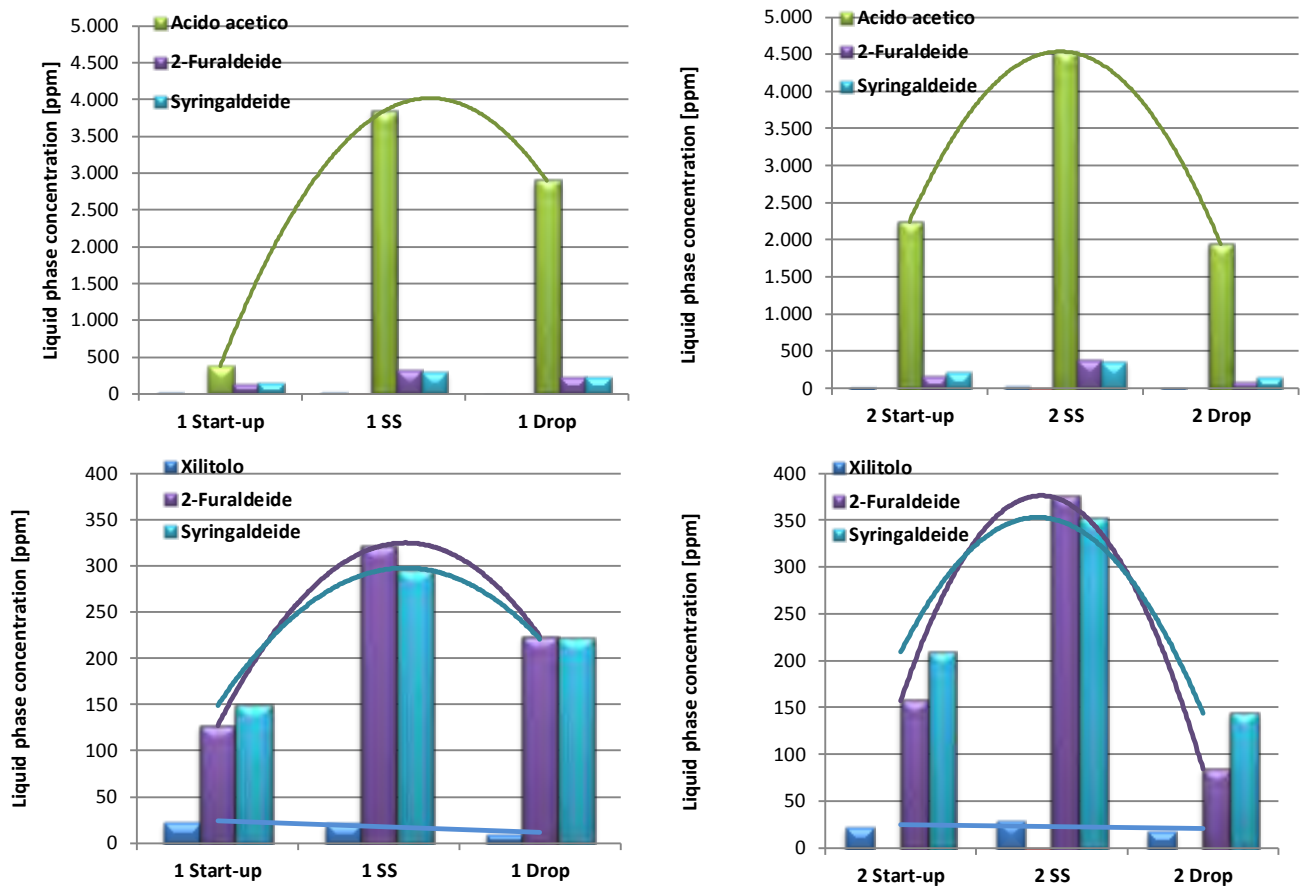


Figura 23. Composizione della fase liquida a differenti istanti di tempo. Prove 1-2

Per entrambi i test, risulta invece evidente un preciso andamento delle singole specie che compongono la fase liquida, presentando un massimo in termini di concentrazione allo stadio stazionario, con andamento prima crescente e poi decrescente.

7 Conclusioni

La gassificazione in acqua supercritica consente il trattamento di matrici molto umide quali le biomasse tal quali, i fanghi di digestione, le microalghe etc., evitando di dover preventivamente sottoporle ad essiccamento. In seconda istanza si ha la produzione di un gas di sintesi ad elevate pressioni, che non solo si presta bene ad operazioni di recupero energetico per espansione, ma che soprattutto, può essere impiegato come sostituto del gas naturale a pressioni idonee all'immissione in rete nazionale di distribuzione; inoltre, le operazioni di assorbimento della CO₂ risultano facilitate dalle condizioni operative [81].

Variando opportunamente le condizioni operative è possibile spostare gli equilibri delle reazioni verso la produzione dei prodotti di maggiore interesse con conseguenti vantaggi economici rispetto ai processi convenzionali di pirolisi e gassificazione.

Tuttavia a causa del complesso quadro di reazioni chimiche che entrano in gioco, quali le reazioni di pirolisi, la conseguente ossidazione parziale dei prodotti, la gassificazione del char, la conversione dei tars e degli idrocarburi più leggeri, la gestione e l'ottimizzazione del processo di SCWG risulta impegnativa quanto interessante. In merito all'analisi sperimentale condotta sull'impianto bench scale si è osservato un modesto aumento del contenuto di CO, CH₄ e C₂H₆ a scapito di H₂ con l'aumento della concentrazione iniziale di glucosio, mentre per la concentrazione di CO₂ non si è osservato un trend preciso. Di contro la produzione di char, che ha causato il plugging del reattore, sembrerebbe fortemente legata ai due parametri operativi esaminati: infatti si è riscontrata una cospicua formazione di materiale solido soltanto nelle prove con alta concentrazione iniziale di biomassa e con alta portata di alimentazione.

Le prove sul fango, di contro, hanno mostrato alcune differenze interessanti al variare della portata di alimentazione. È stato riscontrato, infatti, che all'aumentare della portata di alimentazione si ha un aumento per i valori del rapporto di produzione (RdP), dell'efficienza globale di gassificazione (GGE), dell'efficienza elementare di gassificazione (EGE), della resa potenziale di idrogeno (HYP) e della resa percentuale di carbonio nella fase liquida (CLY), mentre si ha una riduzione della perdita percentuale di carbonio nei tars (CTAR).

Pertanto, da quanto appena discusso, diverse sono ancora le criticità per uno sviluppo su più ampia scala e diversi sono ancora gli sforzi da fare nell'ambito della ricerca per sostenere lo sviluppo industriale anche se le prospettive di sviluppo tecnologico rendono molto attraente questa tipologia di processo per la sua versatilità nelle materie prime gassificabili e nei prodotti ottenibili dal processo condotto in condizioni controllate, specie se il processo SCWG è inserito all'interno di un ciclo a vapore per la produzione congiunta di energia elettrica oltre al syngas ottenibile direttamente pressurizzato, il che lo rende particolarmente vantaggioso, nelle differenti vie di sintesi che portano alla produzione di biocombustibili liquidi (metanolo/etanolo/DME) sia gassosi (idrogeno, biometano).

Per quanto attiene il sottoprodotto principale di reazione, l'acido acetico, esso potrebbe trovare valorizzazione in diversi ambiti quali la produzione di seta all'acetato, materie plastiche, anidride acetica, esteri (usati come solventi, profumi, farmaceutici, insetticidi, fungicidi, plastificanti), acetati metallici, nonché come reagente nella produzione del monomero acetato di vinile, infatti la produzione del vinilacetato monomero (VAM) occupa approssimativamente dal 40% al 45% della produzione mondiale di acido acetico. L'etilene e l'acido acetico reagiscono in presenza di ossigeno con palladio come catalizzatore a dare l'acetato di vinile che può essere polimerizzato ad acetato di polivinile o ad altri polimeri utilizzati come vernici o adesivi. Altra applicazione, non di minore interesse, è il suo utilizzo come solvente nella produzione dell'acido tereftalico (TPA), una materia prima per la produzione del polietilentereftalato (PET) e pertanto costituirebbe un mattone fondamentale nell'industria chimica green.

8 Riferimenti bibliografici

1. P. Basu, "Hydrothermal Gasification of Biomass," in *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction*, 2013, pp. 315–352;
2. Y. Yoshida, K. Dowaki, Y. Matsumura, R. Matsushashi, D. Li, H. Ishitani, and H. Komiyama, "Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies—position of supercritical water gasification in biomass technologies," *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, no. 3, pp. 257–272, Sep. 2003;
3. A. a. Peterson, F. Vogel, R. P. Lachance, M. Fröling, M. J. Antal, Jr., and J. W. Tester, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies," *Energy Environ. Sci.*, vol. 1, no. 1, p. 32, 2008;
4. Y. Yun, J. Kamler, and J. A. Soria, "Supercritical Water Gasification of Municipal Sludge: A Novel Approach to Waste Treatment and Energy Recovery," in *Gasification for practical applications*, 2012, pp. 131–182;
5. a Byrd, K. Pant, and R. Gupta, "Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst," *Fuel*, vol. 87, no. 13–14, pp. 2956–2960, Oct. 2008;
6. Y. Calzavara, C. Jousset-Dubien, G. Boissonnet, and S. Sarrade, "Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production," *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, no. 4, pp. 615–631, Mar. 2005;
7. A. Malhotra, *Thermodynamic Properties of Supercritical Steam*. 2006, p. 164;
8. P. Kritzer, "Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 29, no. 1–2, pp. 1–29, Apr. 2004;
9. A. Loppinet-Serani, C. Aymonier and F. Cansell, "Current and Foreseeable Applications of Supercritical Water for Energy and the Environment," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 6, pp. 486–503;
10. Y. Matsumura, T. Minowa, B. Potic, S. Kersten, W. Prins, W. Vanswaaij, B. Vandebeld, D. Elliott, G. Neuenschwander, and A. Kruse, "Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects," *Biomass and Bioenergy*, vol. 29, no. 4, pp. 269–292, Oct. 2005;
11. N. Boukis, V. Diem, U. Galla and E. Dinjus, "Methanol Reforming in Supercritical water for hydrogen production" *Combustion Science and Technology*, vol. 178. pp. 467–485, 2006;
12. J. Taylor, "Hydrogen production in a compact supercritical water reformer," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 11, pp. 1171–1178, Nov. 2003;
13. X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, and M. J. Antal, "Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, pp. 2522–2530, 1996;
14. 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," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 17, no. 2, pp. 145–153, Apr. 2000;
15. 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;
16. D. Yu, M. Aihara, and M. J. Antal, "Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water," *Energy & Fuels*, vol. 7, pp. 574–577, 1993;
17. Z. Fang, T. Minowa, R. L. Smith, T. Ogi, and J. a Koziński, "Liquefaction and Gasification of Cellulose with Na₂CO₃ and Ni in Subcritical Water at 350 °C," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 2454–2463, 2004;
18. T. Minowa and T. Ogi, "Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst," *Catalysis Today*, vol. 45. pp. 411–416, 1998;
19. T. Sakaki, M. Shibata, T. Miki, H. Hirose, and N. Hayashi, "Reaction model of cellulose decomposition in near-critical water and fermentation of products," *Bioresour. Technol.*, vol. 58, pp. 197–202, 1996;

20. M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, and K. Arai, "Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 13, pp. 261–268, 1998;
21. Y. Matsumura, "Evaluation of supercritical water gasification and biomethanation for wet biomass utilization in Japan," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 9–12, pp. 1301–1310, Jun. 2002;
22. A. Kruse, "Supercritical water gasification," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 2, pp. 415–437, 2008;
23. Y. N. Chun, S. C. Kim, and K. Yoshikawa, "Pyrolysis gasification of dried sewage sludge in a combined screw and rotary kiln gasifier," *Appl. Energy*, vol. 88, pp. 1105–1112, 2011;
24. J. E. White, W. J. Catallo, and B. L. Legendre, "Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 91. pp. 1–33, 2011;
25. V. Mettanant, P. Basu, and J. Butler, "Agglomeration of Biomass Fired Fluidized Bed Gasifier and Combustor," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 87, pp. 656–684, 2009;
26. C. Diblasi, C. Branca, a Galgano, D. Meier, I. Brodzinski, and O. Malmros, "Supercritical gasification of wastewater from updraft wood gasifiers," *Biomass and Bioenergy*, vol. 31, no. 11–12, pp. 802–811, Nov. 2007;
27. G. J. DiLeo and P. E. Savage, "Catalysis during methanol gasification in supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 39, pp. 228–232, 2006;
28. T. Arita, K. Nakahara, K. Nagami, and O. Kajimoto, "Hydrogen generation from ethanol in supercritical water without catalyst," *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, no. 5, pp. 1083–1086, Jan. 2003;
29. 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, no. 2, pp. 267–279, Dec. 2002;
30. 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," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 509–536, Jan. 2006;
31. A. Kruse, T. Henningsen, and A. Sinag, "Biomass Gasification in Supercritical Water : Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols," pp. 3711–3717, 2003;
32. Y. Matsumura, H. Nonaka, H. Yokura, A. Tsutsumi, and K. Yoshida, "Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water," *Fuel*, vol. 78, no. 9, pp. 1049–1056, Jul. 1999;
33. L. Zhang, C. (Charles) Xu, and P. Champagne, "Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass," *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 5, pp. 969–982, May 2010;
34. D. C. Elliott, "Catalytic hydrothermal gasification of biomass," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 2, no. 3, pp. 254–265, 2008;
35. A. Sinag, A. Kruse, and J. Rathert, "of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water," *Ind. Eng. Chem. ...*, no. Figure 1, pp. 502–508, 2004;
36. J. M. L. Penninger and M. Rep, "Reforming of aqueous wood pyrolysis condensate in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 1597–1606, 2006;
37. S. S. Toor, L. Rosendahl, and A. Rudolf, "Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies," *Energy*, vol. 36. pp. 2328–2342, 2011;
38. A. Peterson and F. Vogel, "Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: a review of sub- and supercritical water technologies," *Energy ...*, vol. 1, pp. 32–65, 2008;
39. 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;
40. I. G. Lee, "Effect of metal addition to Ni/activated charcoal catalyst on gasification of glucose in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 8869–8877, 2011;
41. K.-C. Chang, L. Li, and E. F. Gloyna, "Supercritical water oxidation of acetic acid by potassium permanganate," *J. Hazard. Mater.*, vol. 33, no. 1, pp. 51–62, Jan. 1993;

42. Z. Y. Ding, M. A. Frisch, L. Li, and E. F. Gloyna, "Catalytic Oxidation in Supercritical Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 3257–3279, Jan. 1996;
43. M. D. Bermejo and M. J. Cocero, "Supercritical water oxidation: A technical review," *Aiche J.*, vol. 52, pp. 3933–3951, 2006;
44. J. R. Hyde, P. Licence, D. Carter, and M. Poliakoff, "Continuous catalytic reactions in supercritical fluids," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 222, pp. 119–131, 2001;
45. S. Aki and M. a. Abraham, "Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 38, pp. 358–367, 1999;
46. G. Brunner, "Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, pp. 382–390, 2009;
47. H. Li, S. Hurley, and C. Xu, "Liquefactions of peat in supercritical water with a novel iron catalyst," *Fuel*, vol. 90, pp. 412–420, 2011;
48. Á. Anglada, A. Urriaga, I. Ortiz, D. Mantzavinos, and E. Diamadopoulos, "Treatment of municipal landfill leachate by catalytic wet air oxidation: Assessment of the role of operating parameters by factorial design," *Waste Manag.*, vol. 31, pp. 1833–1840, 2011;
49. 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;
50. M. Watanabe, H. Inomata, and K. Arai, "Catalytic hydrogen generation from biomass (glucose and cellulose) with ZrO₂ in supercritical water," *Biomass and Bioenergy*, vol. 22, pp. 405–410, 2002;
51. 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;
52. Z. Fang, T. Minowa, C. Fang, R. L. Smith, Jr R.L., H. Inomata, and J. A. Kozinski, "Catalytic hydrothermal gasification of cellulose and glucose," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 981–990, 2008;
53. X. Hao, L. Guo, X. Zhang, and Y. Guan, "Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water," *Chem. Eng. J.*, vol. 110, pp. 57–65, 2005;
54. 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;
55. K. C. Park and H. Tomiyasu, "Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water.," *Chem. Commun. (Camb).*, pp. 694–695, 2003;
56. 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, no. 9, pp. 1999–2004, Mar. 2004;
57. M. J. Antal, S. G. Allen, D. Schulman, X. Xu, and R. J. Divilio, "Biomass Gasification in Supercritical Water †," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 4040–4053, Nov. 2000;
58. Y. Matsumura, T. Urase, K. Yamamoto, and T. Nunoura, "Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 22, no. 2, pp. 149–156, Feb. 2002;
59. T. Yoshida, Y. Oshima, and Y. Matsumura, "Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water," *Biomass and Bioenergy*, vol. 26, no. 1, pp. 71–78, Jan. 2004;
60. P. Azadi and R. Farnood, "Review of heterogeneous catalysts for sub- and supercritical water gasification of biomass and wastes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 9529–9541, 2011;
61. P. A. Marrone and G. T. Hong, "Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 51, pp. 83–103, 2009;
62. E. A. Youssef, M. B. I. Chowdhury, G. Nakhla, and P. Charpentier, "Effect of nickel loading on hydrogen production and chemical oxygen demand (COD) destruction from glucose oxidation and gasification in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 5034–5042, 2010;

63. E. Afif, P. Azadi, and R. Farnood, "Catalytic hydrothermal gasification of activated sludge," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 105, pp. 136–143, 2011;
64. G. W. Huber, J. W. Shabaker, and J. A. Dumesic, "Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons," *Science*, vol. 300, pp. 2075–2077, 2003;
65. A. Kruse, D. Meier, P. Rimbrecht, and M. Schacht, "Gasification of Pyrocatechol in Supercritical Water in the Presence of Potassium Hydroxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, pp. 4842–4848, 2000;
66. D. Xu, S. Wang, X. Hu, C. Chen, Q. Zhang, and Y. Gong, "Catalytic gasification of glycine and glycerol in supercritical water," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 5357–5364, 2009;
67. M. Bernardi, D. Cretenot, S. Deleris, C. Descorme, J. Chauzy, and M. Besson, "Performances of soluble metallic salts in the catalytic wet air oxidation of sewage sludge," in *Catalysis Today*, 2010, vol. 157, pp. 420–424;
68. T. Minowa and S. Inoue, "Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water," *Renewable Energy*, vol. 16, pp. 1114–1117, 1999;
69. L. J. Guo, Y. J. Lu, X. M. Zhang, C. M. Ji, Y. Guan, and A. X. Pei, "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study," *Catal. Today*, vol. 129, pp. 275–286, 2007;
70. M. Watanabe, H. Inomata, M. Osada, T. Sato, T. Adschiri, and K. Arai, "Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water," *Fuel*, vol. 82, pp. 545–552, 2003;
71. R. R. N. Marques, F. Stuber, K. M. Smith, A. Fabregat, C. Bengoa, J. Font, A. Fortuny, S. Pullket, G. D. Fowler, and N. J. D. Graham, "Sewage sludge based catalysts for catalytic wet air oxidation of phenol: Preparation, characterisation and catalytic performance," *Appl. Catal. B-Environmental*, vol. 101, pp. 306–316, 2011;
72. J. B. Gadhe and R. B. Gupta, "Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: Catalysis by in-situ-generated copper nanoparticles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 2374–2381, 2007;
73. C. Levy, M. Watanabe, Y. Aizawa, H. Inomata, and K. Sue, "Synthesis of Nanophased Metal Oxides in Supercritical Water: Catalysts for Biomass Conversion," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 3, pp. 337–344, 2006;
74. A. Sinaĝ, T. Yumak, V. Balci, and A. Kruse, "Catalytic hydrothermal conversion of cellulose over SnO₂ and ZnO nanoparticle catalysts," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 56, no. 2, pp. 179–185, Mar. 2011;
75. 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;
76. C. Friedrich, P. Kritzer, N. Boukis, G. Franz, and E. Dinjus, "The corrosion of tantalum in oxidizing sub- and supercritical aqueous solutions of HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 13, pp. 3137–3141, 1999;
77. 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, no. 22, pp. 1845–1847, 1999;
78. M. Hodes, P. A. Marrone, G. T. Hong, K. A. Smith, and J. W. Tester, "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—Part A: fundamentals and research," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 29, no. 3, pp. 265–288, May 2004;
79. E. Gasafi, M.-Y. Reinecke, A. Kruse, and L. Schebek, "Economic analysis of sewage sludge gasification in supercritical water for hydrogen production," *Biomass and Bioenergy*, vol. 32, no. 12, pp. 1085–1096, Dec. 2008;
80. N. Boukis, V. Diem, E. Dinjus, U. Galla, and A. Kruse, "Biomass gasification in supercritical water," in *12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection*, 2002, pp. 396–399;

81. A. Molino, "Stato dell'arte industriale della gassificazione con acqua in condizioni supercritiche e potenzialita' di applicazioni per il territorio nazionale, con individuazione delle principali materie convertibili. Report Ricerca di Sistema Elettrico - ENEA RdS/20," 2012;
82. B. Potic, L. van de Beld, D. Assink, W. Prins, and W. P. M. Van Swaaij, "Gasification of biomass in supercritical water," in *12th European conference on biomass for energy, industry and climate protection*, 2002, pp. 777–800;
83. R. F. Susanti, B. Veriansyah, J. D. Kim, J. Kim, and Y. W. Lee, "Continuous supercritical water gasification of isooctane: A promising reactor design," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 1957–1970, 2010;
84. P. D'Jesus, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki, and E. Dinjus, "Influence of process variables on gasification of corn silage in supercritical water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 1622–1630, 2006;
85. P. D'Jesús, N. Boukis, B. Kraushaar-Czarnetzki, and E. Dinjus, "Gasification of corn and clover grass in supercritical water," *Fuel*, vol. 85, pp. 1032–1038, 2006;
86. 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;
87. G. Brunner, "Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, pp. 373–381, 2009;
88. P. Dutournié and J. Mercadier, "Unsteady behaviour of hydrothermal oxidation reactors: Theoretical and numerical studies near the critical point," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 35, pp. 247–253, 2005;
89. W. P. M. Van Swaaij, "Technical feasibility of biomass gasification in a fluidized bed with supercritical water, Report GP-01 University of Twente," 2003;
90. 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;
91. P. Basu, V. Mettanant, and A. Leon, "Gasification of rice husk in supercritical water" in *Eighth World Conference on Chemical Engineering, Montreal, August, paper # 971*, 2009, pp. 1–7;
92. W. Prins, S. R. A. Kersten, J. M. L. Pennington, and L. van de Beld, "Gasification of wet biomass in supercritical water," in *Handbook of Biomass Gasification*, 2005, p. 234;
93. M. Mozaffarian, E. P. Deurwaarder, and S. R. A. Kerste, "Green gas (SNG) production by supercritical gasification of biomass. The Netherlands Energy Research Foundation report ECN-C-04-081," 2004;
94. H. R. Holgate, J. C. Meyer, and J. W. Tester, "Glucose hydrolysis and oxidation in supercritical water," *AIChE J.*, vol. 41, no. 3, pp. 637–648, 1995;
95. A. Kruse, J. Abel, E. Dinjus, M. Kluth, G. Petrich, and M. Schacht, "Gasification of biomass and model compounds in hot compressed water," in *International Meeting of the GVC-Fachausschub Hochdruckverfahrenstechnik, Karlsruhe, Germany.*, 1999.
96. X. H. Hao, L. J. Guo, X. Mao, X. M. Zhang, and X. J. Chen, "Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water," vol. 28, pp. 55–64, 2003;
97. A. Sinaž, A. Kruse, and J. Rathert, "Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 502–508, Dec. 2003;
98. Y. Matsumura, M. Harada, K. Nagata, and Y. Kikuchi, "Effect of heating rate of biomass feedstock on carbon gasification efficiency in supercritical water gasification," *Chemical Engineering Communications*, vol. 193, pp. 649–659, 2006;
99. 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;
100. B. Potic, S. R. A. Kersten, W. Prins, and W. P. M. vanSwaaaij, "A High-Throughput Screening Technique for Conversion in Hot Compressed Water," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 4580–4584, 2004;

101. E. D. Lavric, H. Weyten, J. De Ruyck, V. Pleşu, and V. Lavric, "Supercritical water oxidation improvements through chemical reactors energy integration," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 26, no. 13, pp. 1385–1392, Sep. 2006;
102. E. Youssef, G. Nakhla, and P. Charpentier, "Oleic acid gasification over supported metal catalysts in supercritical water: hydrogen production and product distribution," *Int. J. Hydrog. ...*, vol. 36, no. 8, pp. 4830–4842, Apr. 2011;
103. P. a Marrone, M. Hodes, K. a Smith, and J. W. Tester, "Salt precipitation and scale control in supercritical water oxidation—part B: commercial/full-scale applications," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 29, no. 3, pp. 289–312, May 2004;
104. P. Krammer, S. Mittelstädt, and H. Vogel, "Investigating the Synthesis Potential in Supercritical Water," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 22, no. 2, pp. 126–130, Feb. 1999;
105. P. E. Savage, "Organic Chemical Reactions in Supercritical Water.," *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 2, pp. 603–622, Feb. 1999;
106. S. Letellier, F. Marias, P. Cezac, and J. P. Serin, "Gasification of aqueous biomass in supercritical water: A thermodynamic equilibrium analysis," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 51, no. 3, pp. 353–361, Jan. 2010;
107. H. Tang and K. Kitagawa, "Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization," *Chem. Eng. J.*, vol. 106, no. 3, pp. 261–267, Feb. 2005;
108. F. a. P. Voll, C. C. R. S. Rossi, C. Silva, R. Guirardello, R. O. M. a. Souza, V. F. Cabral, and L. Cardozo-Filho, "Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 24, pp. 9737–9744, Dec. 2009;
109. O. Akdim, U.B. Demirci, P. Miele. Acetic acid, a relatively green single-use catalyst for hydrogen generation from sodium borohydride, 2009;
110. Laurent Mialon, Alexander G. Pemba and Stephen A. Miller. Biorenewable polyethylene terephthalate mimics derived from lignin and acetic acid, 2010.

