

Modelado cinético y matemático de la reacción de gasificación catalítica de la glucosa en agua en condiciones supercríticas para la producción de hidrógeno

Kinetic and mathematical modeling of the catalytic supercritical water gasification of the glucose for the hydrogen production

Silvana Zalamea¹, William Mejía¹, and José Serrano¹

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Cuenca,

silvana.zalamea@ucuenca.edu.ec, william.mejiag@ucuenca.edu.ec, jose.serrano@ucuenca.edu.ec

Recibido: 26-10-2015. Aceptado: 29-02-2016

Resumen. El Hidrógeno producido a partir de la biomasa procedente de los residuos de la planta de banano es considerado como un combustible altamente eficiente. Uno de los métodos más limpios para su obtención es la gasificación catalítica en agua en condiciones supercríticas, en donde se transforman los polisacáridos constitutivos de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) en productos gaseosos de elevado valor. En el desarrollo de la reacción de gasificación es importante el diseño de un reactor de forma que este proporcione el hidrógeno de manera segura y respetuosa con el medio ambiente. De los elementos que determinan el diseño de un reactor, en este artículo se estudiaron la cinética intrínseca y el balance de materia. En la cinética de la reacción se tomó como compuesto modelo de la biomasa a la glucosa, por ser el grupo estructural representante de la celulosa. Se develaron las diferentes reacciones intermedias que influyen en el rendimiento a hidrógeno. Posteriormente, se planteó la ecuación de balance diferencial para la glucosa, modelo matemático que fue resuelto mediante Fortran 95 aplicando el algoritmo numérico de Thomas. Los resultados obtenidos revelaron que a fracciones másicas más bajas de glucosa los niveles de conversión son más elevados.

Palabras claves. catálisis, glucosa, hidrógeno, cinética, modelización.

Abstract. Hydrogen produced from banana biomass waste is considered as a highly efficient biofuel. One of the cleanest methods for its obtention is the catalytic supercritical water gasification, wherein the constituent polysaccharides of biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) convert into high value gaseous products. It is important the design of a chemical reactor for this process due to the necessity of achieving the hydrogen production in a reliable way. Among the elements that determine the reactor design, in this article were studied the intrinsic kinetic and material balance. First, a kinetic study of the reaction was performed using the glucose as model compound owing to it is the most important structural component of the cellulose. It was revealed several intermediate reactions that influenced on the yield for hydrogen. Later, it was performed a differential species balance for the glucose. It was solved in Fortran 95 applying the Thomas numerical algorithm. The results showed that at lower mass fractions of glucose, the higher levels of conversion.

Keywords. catalysis, glucose, hydrogen, kinetic, modeling.

Forma sugerida de citación: S. Zalamea, W. Mejía, y J. Serrano (2016), "Modelado cinético y matemático de la reacción de gasificación catalítica de la glucosa en agua en condiciones supercríticas para la producción de hidrógeno", Revista de la Facultad de Ciencias Químicas, N°. 14, Enero - Abril, pp.29-39, ISSN: 1390 - 1869.

1. Introducción

La producción de hidrógeno es considerada de vital importancia para la sociedad actual. Constituye una de las alternativas limpias, seguras y fiables para la transición energética entre el uso de combustibles fósiles y las energías renovables [1]. El hidrógeno es un vector energético con muy bajas emisiones de gases de efecto invernadero, por lo que el impacto medioambiental dependerá de [2]:

- La fuente de energía.
- La tecnología empleada para su obtención.

Con respecto a la fuente de energía, el 96 % de la producción mundial de H_2 proviene de materias primas fósiles. Actualmente, se está considerando a la biomasa por ser un recurso alternativo y renovable como materia prima para la obtención de H_2 . Entre los diversos tipos de biomasa, se encuentran los residuos de la producción agrícola de diversos cultivos como banano, arroz, cacao, maíz y caña de azúcar. Al ser el Ecuador uno de los mayores productores a nivel mundial de banano, la biomasa proveniente de los residuos de campo (pseudotallo y hojas) y de procesamiento (raquis) presentan un potencial energético que debe ser aprovechado [3]. Se estima que a nivel nacional se producen 4.926.095,60 ton/año de estos residuos, que representan un potencial energético de 62.231,77 TJ/año, de acuerdo a la información presentada por el Atlas Bioenergético del Ecuador 2014.

En cuanto a la tecnología y en función de la tasa de emisión de carbono, existen tres rutas para la producción de H_2 [4]: a) las que tienen una tasa positiva neta de emisión de CO_2 , como el reformado a base de vapor y el reformado autotérmico de hidrocarburos, b) las que son libres de emisiones de CO_2 , como la descomposición y aromatización del metano, y c) las que tienen emisiones neutrales de CO_2 , como la gasificación de la biomasa, la pirólisis de los bio-oils y el reformado en fase acuosa de los azúcares [3], denominándose así debido a que todo el CO_2 que se libera durante el proceso de producción del H_2 es consumido por las plantas, que luego constituirán la fuente de biomasa del proceso [5]. Entre las tecnologías de emisiones neutrales de CO_2 se encuentra la gasificación de la biomasa [6]. Este procedimiento se realiza a elevadas temperaturas y produce una mezcla de gases como H_2 , CO , CH_4 , N_2 , CO_2 , O_2 e hidrocarburos gaseosos así como pequeñas cantidades de alquitrán, carbón vegetal y cenizas, conteniendo H_2 y CO en mayor cantidad, los cuales son llamados en conjunto gas de síntesis [7]. Sin embargo, la gasificación de la biomasa para la generación de H_2 afronta algunos problemas tecnológicos como la formación de alquitrán [8, 9] y la humedad presente que afecta tanto a la calidad del gas producido como a la eficiencia del proceso [9].

Como una solución a estos inconvenientes se ha propuesto a la gasificación en agua en condiciones supercríticas (SCWG, *Supercritical Water Gasification*), procedimiento que está tomando auge en la línea de las investigaciones actuales a nivel mundial. Trabajar en condiciones supercríticas supone operar sobre los $374^\circ C$ y 22,1 MPa valores de temperatura y presión que corresponden al punto crítico del agua como se observa en la Figura 1. Investigaciones realizadas para esclarecer el comportamiento del agua [10–12] en la reacción de gasificación en condiciones supercríticas han determinado que sus propiedades físico-químicas cambian sustancialmente en la vecindad del punto crítico. Así, la densidad decrece sin cambio de fase desde un estado semejante al líquido (800kg/m^3) hasta otro semejante a un gas (150kg/m^3). Estas variaciones en la densidad se correlacionan con otras propiedades macroscópicas reflejando un cambio a nivel molecular tal como el poder de solvatación, el grado de enlaces de hidrógeno, la polaridad, la difusividad molecular y la viscosidad [2]. Como puede notarse el comportamiento del agua se vuelve muy singular en condiciones supercríticas, convirtiéndola en un potencial medio de reacción que presenta las siguientes ventajas:

- Las reacciones químicas se desarrollan de manera completa, obteniéndose productos gaseosos con elevadas concentraciones [13].
- Las reacciones químicas se llevan a cabo a elevadas velocidades debido a que no existe limitaciones generadas por la resistencia a la transferencia de masa en la interfase [14].

- La posibilidad de separar el agua y los productos mediante un simple cambio en las condiciones de temperatura y presión del sistema, siendo más favorable que una separación por extracción o destilación [15, 16].
- Mejores características de transferencia de calor [17].
- Elimina el uso de aditivos perjudiciales para el medio ambiente [2].

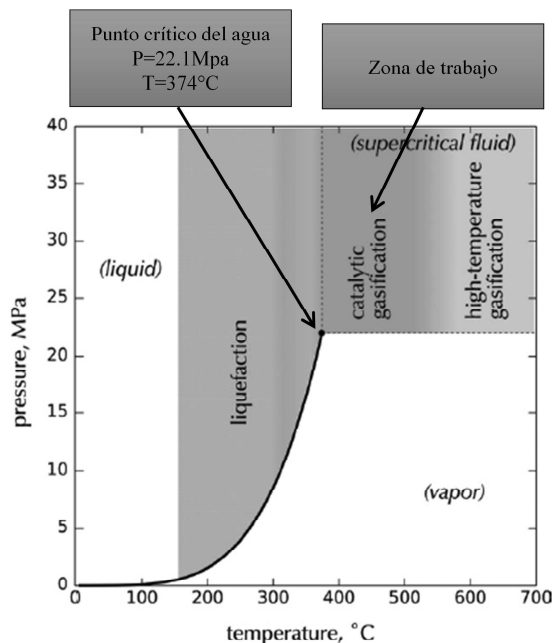


Figura 1. Diagrama presión-temperatura para el agua [2].

El proceso SCWG a temperaturas mayores a 600°C presenta el inconveniente de que la eficiencia de la reacción de gasificación decrece a medida que la concentración de biomasa de la alimentación aumenta. El problema se evita si se maneja la reacción entre los 374°C y 600°C a través del uso de catalizadores, proceso que se denomina gasificación catalítica en agua en condiciones supercríticas (CSCWG, *Catalytic Supercritical Water Gasification*) [18]. El uso de catalizadores contribuye con el incremento de la eficiencia del proceso, aumenta el rendimiento y la selectividad hacia hidrógeno y evita la formación de productos no deseados (carbón vegetal y alquitranes). Los catalizadores empleados en el proceso CSCWG pueden ser homogéneos y heterogéneos. En cuanto a los catalizadores homogéneos, sales como Na_2CO_3 , KHCO_3 , K_2CO_3 y NaOH han sido evaluados de acuerdo a su estabilidad térmica y actividad catalítica, descartándose por problemas de ensuciamiento, corrosión y obstrucción de equipos [2, 7]. Los catalizadores heterogéneos han sido clasificados en tres diferentes tipos: carbón activado, metales y óxidos. Los metales de transición como el Rh, Ru, Pt, Pd y Ni han mejorado la reacción por acelerar la ruptura de los enlaces C-O y C-C. También, el carbón activado ha sido considerado como un promotor de la reacción CSCWG [19].

En el desarrollo de la reacción CSCWG para la obtención de H_2 es importante el diseño del reactor químico. Un reactor es cualquier porción del espacio donde la materia circula, se intercambia y se transforma [20]. Sin embargo, es mejor especificar a un reactor químico como una unidad donde se desarrollan las reacciones que darán lugar al producto deseado. El diseño de un reactor supone averiguar su comportamiento cuando se lleva a cabo una reacción por lo que se necesita resolver los balances de materia y energía, que relacionan los productos en la salida con la alimentación en la entrada, las condiciones de operación, el modo de contacto de los reactantes, la cinética intrínseca de la reacción y los procesos transporte de materia, energía y cantidad de movimiento que tienen lugar en el mismo [21], como se presenta en la Figura 2.

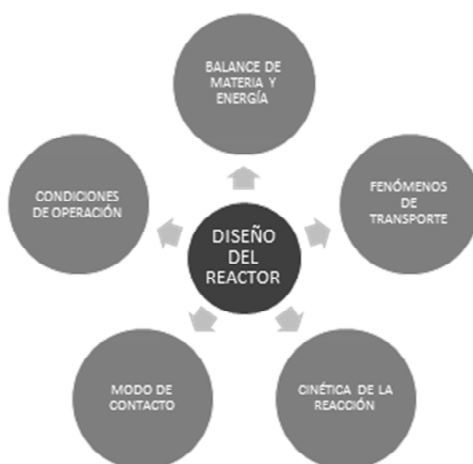


Figura 2. Elementos necesarios para el diseño de un reactor.

Dentro del conjunto de elementos necesarios para el diseño de un reactor, este estudio se centra en el análisis de la cinética intrínseca así como del balance de materia de la reacción CSCWG. La materia prima considerada para la obtención del H_2 es la biomasa procedente de los residuos de la planta de banano, constituida por celulosa (uno de los componentes principales), hemicelulosa y lignina [22]. Estos polímeros orgánicos necesitan transformarse en una solución de monómeros de menor masa molecular entre los que se encuentran la glucosa, manosa, xilosa, fructosa, para favorecer el rendimiento a H_2 [23]. Esta solución de monosacáridos se tratará en un reactor tubular empacado con un catalizador de Ni/Al_2O_3 como indica la Figura 3. En este estudio la glucosa se emplea como compuesto modelo de la biomasa por ser el grupo estructural representante de la celulosa uno de los componentes principales de la biomasa.

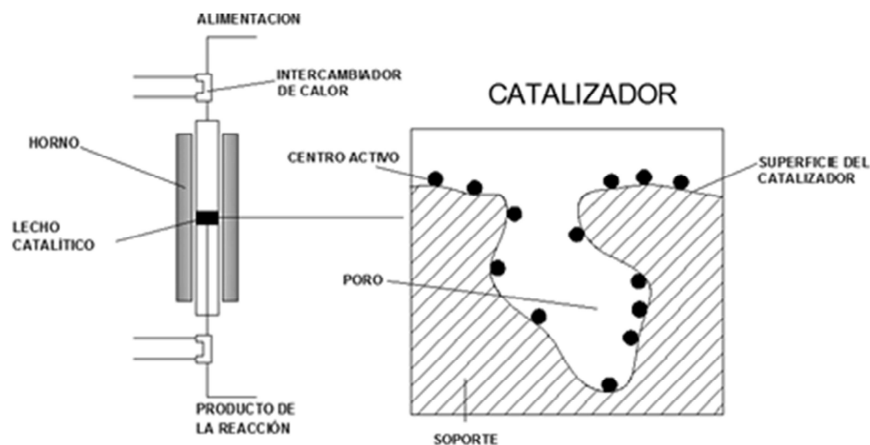
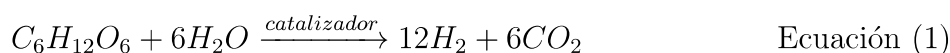


Figura 3. Esquema de un reactor tubular empacado y detalle de la estructura del catalizador.

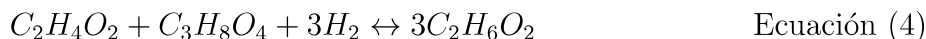
Resultados experimentales [18, 24] demuestran que la glucosa reacciona dando origen simultáneamente al hidrógeno en la superficie del catalizador y un precipitado no deseado dentro de los poros del lecho catalítico empacado:



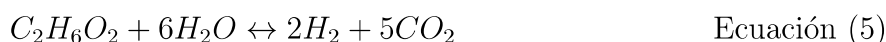
El mecanismo de reacción es complejo. Comienza por la adsorción superficial de la glucosa en el catalizador, considerado el paso más importante de la reacción. Seguidamente la glucosa se descompone en aldehído glicólico $C_2H_4O_2$ y eritrosa $C_3H_8O_4$ mediante una reacción retro aldólica, siendo este el paso predominante de la reacción.



A continuación se produce una hidrogenación directa de estos intermedios convirtiéndose en etilenglicol $C_2H_6O_2$:



Finalmente el etilenglicol mediante un reformado con vapor se transforma en hidrógeno H_2 y dióxido de carbono CO_2 :



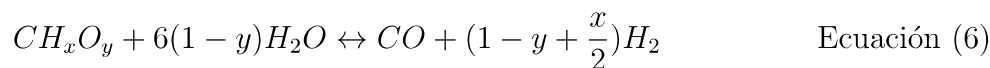
El objetivo del presente trabajo consiste en determinar la conversión catalítica de la glucosa dentro del proceso de producción de hidrógeno, mediante el uso de un modelo matemático basado en un balance diferencial de materia.

2. Materiales y métodos

Se estudia la reacción de gasificación catalítica en agua en condiciones supercríticas a través del modelado cinético y del matemático.

2.1 Modelado cinético

Un modelo cinético permite explicar las propiedades y el comportamiento de la materia, considerando cada uno de los pasos que son necesarios para que la alimentación que ingresa en el reactor se transforme en el producto deseado. En la actualidad no se encuentra disponible mucha literatura con estudios de un modelado de la cinética y de los pasos elementales de una reacción de gasificación en el estado supercrítico [18]. En esta exposición se presenta un análisis de la cinética desarrollada para la reacción de gasificación catalítica de una solución de glucosa [18], a fin de realizar predicciones para establecer el modelo correspondiente para la reacción CSCWG a partir de la biomasa procedente de los residuos de la planta de banano. Las diferentes reacciones de gasificación de la biomasa en condiciones supercríticas parten de la siguientes ecuaciones [25]:



En donde CH_xO_y hace referencia a un monosacárido genérico, x corresponde al número de átomos de hidrógeno y y al número de átomos de oxígeno. Las ecuaciones (6) y (7) demuestran el proceso consecutivo de la transformación de un monómero a CO_2 e H_2 . Como primer paso del modelado cinético debe establecerse la velocidad de transformación del monómero CH_xO_y , representado con la letra A, la misma que está dada por la ecuación (8) [21]:

$$(-r_A) = kC_A^n = k_o \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]C_A^n \quad \text{Ecuación (8)}$$

Donde $(-r_A)$ es la velocidad de transformación del compuesto A (reactante modelo) $\text{kmol/m}^3 \text{ s}$, k_o es el factor preexponencial (en $1/\text{s}$ para reacciones de primer orden), E es la energía de activación en J/mol , R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J/mol K}$), T es la temperatura de reacción en K , C_A es la concentración del reactante en cualquier momento de la reacción en kmol/m^3 y n es el orden de reacción. Debe notarse que los términos entre corchetes forman un grupo adimensional, y por tanto las unidades de la velocidad de reacción estarán en función del término de concentración, sea este expresado en base másica o molar. Tushar [18] realizó una serie de estudios cinéticos en Aspen Plus, usando el mecanismo de Eley-Rideal con la glucosa como compuesto modelo, incorporando a la ecuación (8) los datos experimentales, obteniendo:

$$(-r_A) = 35,545,56 \exp\left[-\frac{24,885,35}{RT}\right] C_A^{1,3} \quad \text{Ecuación (9)}$$

Para llegar a la ecuación (9), fue necesario desarrollar un análisis de la adsorción de los reactivos sobre los centros activos del catalizador, seguido de una reacción química superficial entre los reactivos adsorbidos para concluir con la desorción de los productos, como se ilustra en la Figura 4, donde S representa los centros activos del catalizador:

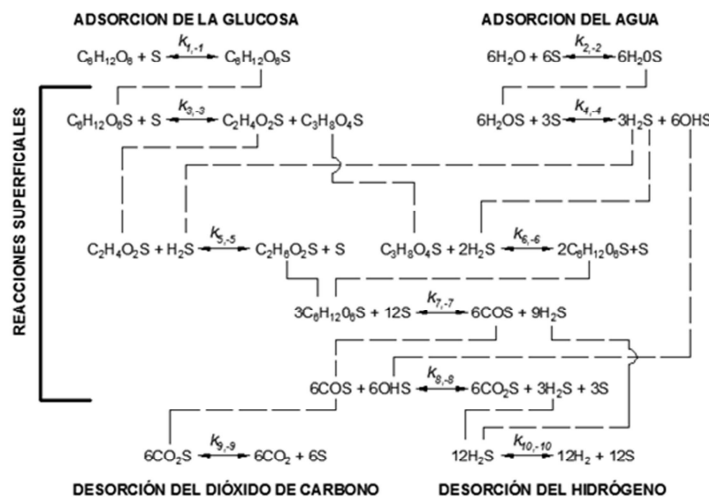


Figura 4. Mecanismo de reacción de la glucosa [18].

La ecuación (9) describe la velocidad global de reacción de la glucosa, elemento que deberá incorporarse al balance de materia.

2.2 Modelado matemático

El modelo matemático permitirá predecir cómo evoluciona la fracción másica de los reactivos (en este caso la glucosa) a lo largo del reactor. La fracción másica se define como el cociente entre la masa del componente y la masa total de la mezcla. Para poder modelar el fenómeno de gasificación catalítica de este compuesto en agua en condiciones supercríticas, es necesario plantear el balance de especies [26]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y_i) + \nabla(\rho \vec{u} y_i) = \nabla(\vec{j}_i) + r_i \quad \text{Ecuación (10)}$$

En donde ρ es la densidad de la mezcla en kg/m^3 , y_i es la fracción másica del componente i -ésimo de la mezcla, \vec{u} es la velocidad de flujo de fluido en el reactor en

m/s, \vec{j}_i es el flux de difusividad másica en kg/m² s y r_i es la velocidad de reacción del componente i -ésimo en kg/m³ s. Aplicando la ecuación (10) para la glucosa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho y_G) + \nabla(\rho \vec{u} y_G) = \nabla(\vec{j}_G) + r_G \quad \text{Ecuación (11)}$$

Como la reacción CSCWG se desarrolla mediante un proceso continuo, en el modelo matemático se asumirá que el flujo está en estado estacionario con lo cual la variación del producto de la densidad por la fracción másica con respecto al tiempo es igual a cero y el flujo está lo suficientemente desarrollado como para despreciar los efectos difusionales, con lo cual el término \vec{j}_G es equivalente a cero [27]. La ecuación (11) toma por tanto la siguiente forma:

$$\nabla(\rho \vec{u} y_G) = r_G \quad \text{Ecuación (12)}$$

Considerando que el flujo es unidimensional (a lo largo de la coordenada axial z) (Figura 5) la ecuación (12) se reduce a la ecuación (13)

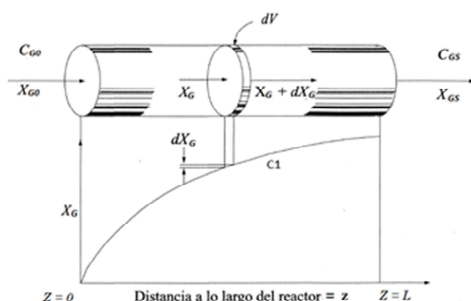


Figura 5. Reactor tubular [21].

$$(\rho u_z)_0 \frac{dy_G}{dz} = r_G \quad \text{Ecuación (13)}$$

En donde u_z es la componente axial de la velocidad, $(\rho u_z)_0$ representa la velocidad másica de flujo en kg/m² s. Reemplazando la ecuación (9) en la ecuación (13) resulta:

$$(\rho u_z)_0 \frac{dy_G}{dz} = -35,545,56 \exp\left[\frac{-24,885,35}{RT}\right] C_G^{1,3} \quad \text{Ecuación (14)}$$

La concentración molar C_G puede sustituirse por el producto de la densidad de la mezcla ρ para la masa molecular de la glucosa M_G por la fracción másica del componente y_G , obteniéndose:

$$(\rho u_z)_0 \frac{dy_G}{dz} = -35,545,56 \exp\left[\frac{-24,885,35}{RT}\right] \left(\frac{\rho}{M_G} y_G\right)^{1,3} \quad \text{Ecuación (15)}$$

La ecuación (15) representa el balance de materia para la glucosa. Como puede observarse, la fracción másica y_G y la densidad de la mezcla ρ dependen tanto de la coordenada z del reactor como de la temperatura. Para la solución de esta ecuación se toma como temperatura de la reacción la que corresponde al valor medio entre las temperaturas de entrada y salida del reactor [26]. Con esta consideración, el procesamiento numérico de la ecuación (15) se lo realizó en Fortran 95, aplicando el algoritmo de Thomas [28], y las condiciones de contorno presentadas en la Tabla 1. Los datos generados por el programa fueron exportados a Microsoft Excel.

La velocidad másica $(\rho u_z)_0$ a la entrada del reactor es de 0,8 kg/m²s, considerada constante a lo largo del mismo.

Tabla 1. Condiciones de contorno del problema

Variable	Símbolo	Unidades	Valor inicial	Valor final
Longitud del reactor	z	cm	0	100
Temperatura	T	K	623	773
Densidad de la mezcla ¹	ρ	g/cm ³	0.085	0.62
Fraciones másicas iniciales de glucosa	y_G		0.1	0.3
			0.5	

¹ Tomado de NIST Chemistry Webbook.

3. Resultados y discusión

La Figura 4 muestra una secuencia de reacciones a nivel de la superficie del catalizador que permite comprender de mejor manera lo que está ocurriendo dentro del reactor en el proceso de gasificación catalítica de la glucosa en agua en condiciones supercríticas [29]. Este mecanismo revela los productos intermedios que van surgiendo y las reacciones en serie que se van formando hasta convertirse en los productos finales, lo que permite diseñar el catalizador para mejorar la selectividad hacia el producto deseado que es el hidrógeno [21]. En cuanto al modelo matemático, los datos generados por el programa Fortran 95 fueron exportados a Microsoft Excel y se presentan en la Figura 6

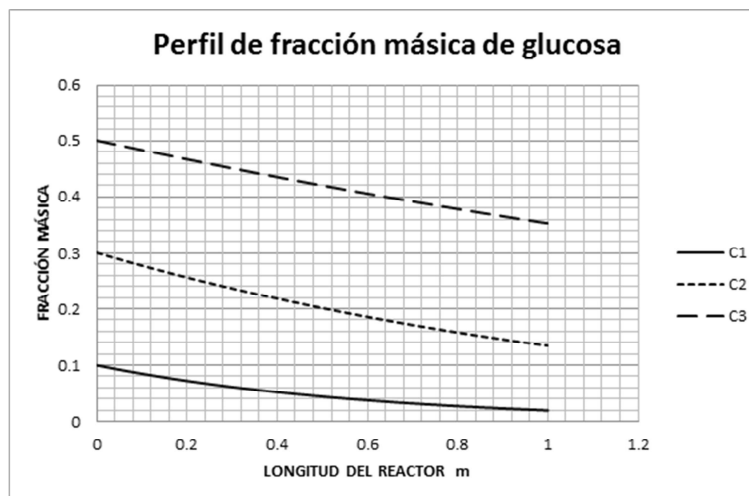


Figura 6. Perfil de fracciones másicas a los largo de la longitud del reactor.

La Figura 6 demuestra que la fracción másica de glucosa en los tres casos considerados disminuye conforme avanza la reacción a lo largo del reactor. La Tabla 2 muestra los valores de la conversión de glucosa para diferentes concentraciones iniciales, las mismas que fueron calculadas con la ecuación (16).

$$X_G = \frac{y_{G0} - y_G}{y_{G0}} * 100 \quad \text{Ecuación (16)}$$

En donde X_G representa el porcentaje de conversión de la glucosa, y_{G0} es la fracción másica inicial y y_G la fracción másica final.

Los resultados expuestos en la Tabla 2 muestran que a menores fracciones másicas iniciales se obtienen mayores conversiones, lo que concuerda con la experimentación realizada por Guo [30], señalando que este comportamiento se debe a que a

Tabla 2. Conversión de glucosa

Curva	Valor Inicial y_{G0}	Valor final y_G	Conversión % X_G
C1	0.1	0.02	80
C2	0.3	0.14	53
C3	0.5	0.35	30

mayor cantidad de biomasa se forman mayores cantidades de precipitados (carbón vegetal y alquitranes) debido a las bajas temperaturas a la entrada del reactor por ser una reacción endotérmica.

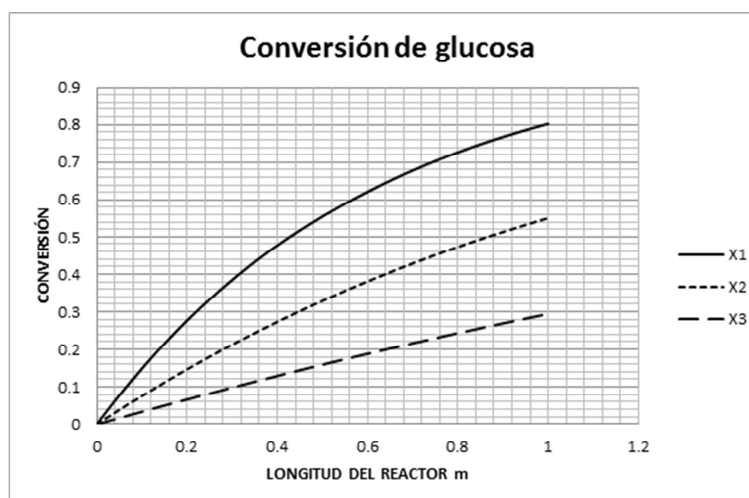


Figura 7. Conversión de glucosa a lo largo del reactor.

En la Figura 7, la curva X1 que corresponde a la menor fracción máxica de glucosa (0.1) muestra una mayor conversión con respecto a la curva X2 (0.3) y X3 (0.5) a lo largo de todo el reactor. Lo inverso ocurre con la curva X3. Para el reactor que se pretende utilizar que tiene una longitud de 10cm se puede observar que la mayor conversión a la que se puede llegar es de 70 %.

4. Conclusiones

Este trabajo estudió la conversión catalítica de glucosa y los factores que deben llevarse en el desarrollo de la reacción para conseguir la más alta, partiendo de tres fracciones máxicas de glucosa diferentes: 0,10 , 0,30 y 0,50. Para este efecto, en primer lugar se desarrolló una propuesta de mecanismo de reacción, fundamental para el diseño de un catalizador. Este reveló la formación de reacciones intermedias, que influyen tanto en la selectividad como el rendimiento en la reacción de formación de hidrógeno. La simulación mostró que la mayor conversión alcanzada fue de 70 % con una fracción máxica inicial de glucosa de 0,10. Un estudio posterior nos llevará a determinar las mejores condiciones de reacción y del catalizador para lograr una elevada selectividad hacia hidrógeno que es el producto deseado. Conjugando una alta conversión y selectividad estaremos llegando a las condiciones óptimas de reacción.

Referencias

- [1] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. David, and N. P. Brandon, "Hydrogen and fuel cells: towards a sustainable energy future," Energy Policy, vol. 36, pp.

- 4356–4362, 2008.
- [2] Y. Guo, S. Wang, D. Xu, Y. Gong, H. Ma, and X. Tang, “Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 334–343, 2010.
- [3] A. Tanksale, J. N. Beltramini, and G. M. Lu, “A review of catalytic hydrogen production processes from biomass,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 166–182, 2010.
- [4] M. Ni, D. Y. Leung, M. K. Leung, and K. Sumathy, “An overview of hydrogen production from biomass,” *Fuel processing technology*, vol. 87, pp. 461–472, 2006.
- [5] J. Ogden, M. Steinbugler, and T. Kreutz, “Hydrogen as a fuel for fuel cell vehicles: a technical and economic comparison,” in *8th Annual Conference*, Arlington. National Hydrogen Association, 1997.
- [6] H. Balat and E. Kirtay, “Hydrogen from biomass present scenario and future prospects,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 7416–7426, 2010.
- [7] A. Demirbas, “Hydrogen production from biomass via supercritical water gasification,” *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 32, pp. 1342–1354, 2010.
- [8] B.-S. Huang, H.-Y. Chen, K.-H. Chuang, R.-X. Yang, and M.-Y. Wey, “Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/cao catalyst,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 6511–6518, 2012.
- [9] E. G. Pereira, J. N. da Silva, J. L. de Oliveira, and C. S. Machado, “Sustainable energy: a review of gasification technologies,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 4753–4762, 2012.
- [10] K. M. Benjamin and P. E. Savage, “Hydrothermal reactions of methylamine,” *The Journal of supercritical fluids*, vol. 31, pp. 301–311, 2004.
- [11] K. M. Benjamin and P. E. Savage, “Detailed chemical kinetic modeling of methylamine in supercritical water,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 44, pp. 9785–9793, 2005.
- [12] K. C. Park and H. Tomiyasu, “Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water,” *Chemical communications*, pp. 694–695, 2003.
- [13] A. Kruse, A. Krupka, V. Schwarzkopf, C. Gamard, and T. Henningsen, “Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 1. comparison of different feedstocks,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 3013–3020, 2005.
- [14] P. Kritzer and E. Dinjus, “An assessment of supercritical water oxidation (scwo): existing problems, possible solutions and new reactor concepts,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 83, pp. 207–214, 2001.
- [15] P. E. Savage, “Heterogeneous catalysis in supercritical water,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 62, pp. 167–173, 2000.
- [16] P. E. Savage, “A perspective on catalysis in sub-and supercritical water,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 47, pp. 407–414, 2009.

- [17] A. LoppinetSerani, C. Aymonier, and F. Cansell, "Current and foreseeable applications of supercritical water for energy and the environment," *ChemSusChem*, vol. 1, pp. 486–503, 2008.
- [18] M. S. Tushar, A. Dutta, and C. C. Xu, "Simulation and kinetic modeling of supercritical water gasification of biomass," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, pp. 4481–4493, 2015.
- [19] P. Azadi and R. Farnood, "Review of heterogeneous catalysts for sub-and supercritical water gasification of biomass and wastes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 9529–9541, 2011.
- [20] G. F. Froment, K. B. Bischoff, and J. De Wilde, *Chemical reactor analysis and design vol. 2*. New York: Wiley, 2011.
- [21] J. Santamaría, J. Herguido, M. Menéndez, and A. Monzón, *Ingeniería de reactores*. Spain: Editorial Síntesis, 1999.
- [22] W. De Jong and J. R. Van Ommen, *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future: Fundamentals of Conversion Processes*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- [23] A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stcker, and R. K. Sukumaran, *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future: Fundamentals of Conversion Processes*. Boston: Elseiver, 2015.
- [24] R. Hashaikeh, I. Butler, and J. Kozinski, "Selective promotion of catalytic reactions during biomass gasification to hydrogen," *Energy & fuels*, vol. 20, pp. 2743–2747, 2006.
- [25] L. Zhang, P. Champagne, and C. C. Xu, "Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification," *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, pp. 9591–9601, 2011.
- [26] R. J. Kee, M. E. Coltrin, and P. Glarborg, *Chemically reacting flow: theory and practice*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [27] D. Rosner, *Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems*, ser. Dover Civil and Mechanical Engineering. Dover Publications, 2012.
- [28] C. Pozrikidis, *Numerical computation in science and engineering vol. 6*. New York: Oxford university press, 1998.
- [29] M. Sasaki, K. Goto, K. Tajima, T. Adschiri, and K. Arai, "Rapid and selective retro-aldol condensation of glucose to glycolaldehyde in supercritical water," *Green Chemistry*, vol. 4, pp. 285–287, 2002.
- [30] Y. Lu, L. Guo, C. Ji, X. Zhang, X. Hao, and Q. Yan, "Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 31, pp. 822–831, 2006.