

Conversión hidrotérmica subcrítica de residuos orgánicos y biomasa. Mecanismos de reacción

Subcritical hydrothermal conversion of organic wastes and biomass. Reaction pathways

Alejandro Amadeus Castro Vega,¹ Luis Ignacio Rodríguez Varela,² y José de Jesús Díaz Velásquez³

RESUMEN

La conversión hidrotérmica es un procedimiento que emula el proceso natural de conversión de la materia orgánica en un biocrudo con propiedades físico-químicas similares a las del petróleo. La transformación artificial de biomasa requiere conocer previamente las rutas de reacción y productos prevalentes. En la conversión de celulosa, el principal componente de la biomasa, se presenta despolimerización por hidrólisis y se obtienen oligosacáridos, los cuales presentan deshidratación y condensación retro-aldol, para transformarse en furfural y ácidos carboxílicos. Otros componentes de la biomasa como lignina, proteínas y ésteres grasos, presentan rutas de reacción en las que coexisten la hidrólisis y la pirólisis. Dada la presencia de carbohidratos en la biomasa, los principales productos de su conversión hidrotérmica subcrítica y de sus residuos serán análogos a los que presenta la celulosa. Dichas sustancias tienen un valor agregado que supera considerablemente los costos de adquisición de la materia prima. Al representar en un gráfico las relaciones molares O/C, H/C de los principales productos de conversión hidrotérmica de biomasa reportados en la literatura, se evidencia que la trayectoria de evolución para los productos de conversión hacia biocrudos se traslapa con la evolución geológica de los combustibles fósiles.

Palabras clave: procesos hidrotérmicos, biomasa, biocrudo, residuos, mecanismos de reacción.

ABSTRACT

Hydrothermal conversion is a procedure which emulates organic matter's natural conversion into bio-crude having physical and chemical properties analogous to petroleum. The artificial transformation of biomass requires previous knowledge of the main reaction routes and product availability. The main component of biomass (depolymerisation by hydrolysis) is presented in hydrothermal cellulose conversion, producing oligosaccharides which exhibit dehydration and retro-aldol condensation reactions for transforming into furfurals and carboxylic acids. Other biomass components (such as lignin, proteins, and fat esters) present both hydrolysis and pyrolysis reaction routes. As long as biomass mainly contains carbohydrates, subcritical hydrothermal conversion products and their wastes will be fundamentally analogous to those displaying cellulose. These substances have added-value by far surpassing raw material's acquisition cost. When the main hydrothermal conversion products' O/C, H/C molar ratios as reported in literature are plotted, an evolutionary trajectory for conversion products appears to be closely or even overlapped with fossil fuels' geological evolution.

Keywords: hydrothermal process, biomass, biocrude, waste, reaction pathway.

Recibido: abril 18 de 2006

Aceptado: septiembre 20 de 2006

Introducción

El petróleo actual proviene de la conversión hidrotérmica de residuos de biomasa, especialmente de lípidos (Siskin, 1990b), gomas, ceras (Schobert, 1990) y moléculas isoprenoides (Curry, 1988). La biomasa residual debió protegerse

de la oxidación natural al sedimentarse en el fondo de cuerpos de agua (Schobert, 1990) en los cuales predominó un ambiente anóxico (Suárez, 2005) y se transformó en kerógeno por reacciones de descarboxilación y deshidrata-

¹ Ingeniero químico. Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. aacastrov@unal.edu.co, aacastrov@gmail.com

² Ingeniero químico. Especialista en extracción con gases supercríticos, Alemania. Profesor, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. lirodriguezv@unal.edu.co

³ Ingeniero químico, M. Sc., Ph.D., en ingeniería. Profesor, Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. jjdizav@unal.edu.co

ción (Schobert, 1990; Siskin, 1990b; Rouxhet, 1978). Este proceso se representa como la variación de las relaciones molares H/C y O/C en la Figura 1. El descubrimiento de clorofila y porfirinas de clorofila en las pizarras bituminosas, asfaltos y carbón, evidencian que la biomasa residual que los originaron fue rápidamente protegida de la oxidación y mantenidos en condiciones anaerobias (Landes, 1977); la presencia de las porfirinas indica una conversión de esta biomasa residual hacia combustibles en un intervalo de temperatura entre 333 K y 383 K (Siskin, 1990b).

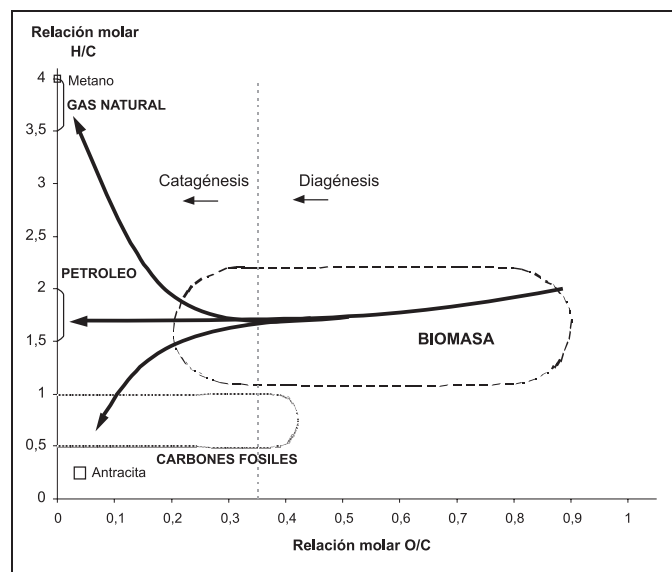


Figura 1. Diagrama de Van Krevelen para la conversión hidrotérmica natural de la biomasa depositada en cuencas sedimentarias. Fuente: elaborado a partir de Schobert, 1990; Huang, 1999; Lorant, 2002; Koch, 1993.

Un ambiente hidrotérmico es aquel que combina agua en estado líquido y temperaturas elevadas (Mandoki, 1986; Shaw, 1991; Luijckx, 1994), en el que frecuentemente es suficiente la presión endógena del sistema para mantener el agua en fase líquida (Luijckx, 1994; Saleh, 1994). En tales condiciones, el agua actúa simultáneamente como solvente, catalizador y reactante (Kuhlmann, 1994; Katritsky, 1996). La condición hidrotérmica se favorece por el desprendimiento de dióxido de carbono en estado supercrítico, que incrementa la presión del sistema. La evolución hidrotérmica de biomasa (diagénesis) hacia kerógeno (precursor del petróleo) se demostró por pirólisis de crudos inmaduros en medio acuoso (Hoering, 1984; Bakr, 1990; Koopmans, 1998).

En esta conversión se considera que un moderado aumento en la temperatura produce los mismos resultados, en un tiempo geológico largo, que los conseguidos por una temperatura alta en pocos minutos cuando están presentes catalizadores (Landes, 1977; Siskin, 2000). En la naturaleza estas reacciones pueden ser catalizadas por minerales ácidos, básicos, o sales; es posible que los efectos de los metales alcalinos sobre las reacciones de conversión hidrotérmica se realicen bajo la forma de carboxilatos, ya que esta es la forma en la que se encuentran dichos metales en los combustibles (Siskin, 2000). Para emular el ambiente de

maduración de la biomasa hacia petróleo y determinar el efecto de las fuerzas iónicas y los catalizadores, se han simulado los ambientes geológicos que pudieron dar origen al petróleo, efectuando reacciones por tiempos muy prolongados (semanas), en presencia de sal (cloruro de sodio) y arcillas (Siskin, 1990b).

El uso eficiente de los combustibles es una prioridad frente al inevitable incremento de los precios del petróleo y sus derivados. Desde la década de 1970 se ha mostrado la factibilidad de la despolimerización hidrotérmica (Campbell, 1976; Mandoki, 1986), y la obtención de hidrocarburos y otras sustancias combustibles a partir de la aplicación de este procedimiento en la biomasa (Modell, 1978). Diversas investigaciones posteriores corroboran la facticidad del "reformado" o "petrolización" acelerada de la biomasa, sus residuos y los productos mismos de despolimerización (Annee, 1986; Goudriaan, 1990; Mok, 1992; Luijckx, 1994; Minowa, 1997; Szabo, 1998; Yan, 1999; Antal, 2000; Saisu, 2003; Kruse, 2003; Kruse, 2004; Bicker, 2005; Kamio, 2006). Por dichas razones, esta revisión e inicio de actividades de tipo teórico y experimental en los procesos de conversión hidrotérmica cobran importancia, dado que hasta la fecha no se cuenta con textos actualizados o elaborados sobre dicha herramienta tecnológica, la cual se vislumbra como un proceso que sustituya a los combustibles fósiles y como generador de hidrógeno (Yu, 1993). Este artículo proporciona una revisión de los mecanismos de reacción que presenta la biomasa durante la conversión hidrotérmica de baja temperatura (subcrítica).

Mecanismos de reacción

En la pirólisis de la celulosa, si se asume un mecanismo de despolimerización, el principal producto es levoglucosano (1-6 dehidroglucosa); si se presenta escisión aleatoria de moléculas se obtienen oligosacáridos con unidades terminales de anhidroglucosa (que por degradación posterior se convertirán en levoglucosano). Pero adicionalmente a estos mecanismos de ruptura existen especies en competencia las cuales presentan rutas más "complicadas" como la eliminación de agua, la reacción con cadenas vecinales y otras (Schwarzinger, 2005). En general, la pirólisis de biomasa produce anhidrooligómeros (Piskorz, 2000), que tras sucesivas degradaciones pueden generar gases y líquidos (algunos de tipo combustible) con contenido de oxígeno del orden de 10% en peso (Goudriaan, 1991), carbonizados y cenizas. El principal mecanismo de reacción es la escisión aleatoria si están ausentes catalizadores y el ambiente es aprótico (Sasaki, 2002).

En la conversión hidrotérmica los mecanismos de reacción se modifican por el hecho de presentarse las reacciones en presencia de agua y condiciones de presión y temperatura cercanas a su punto crítico. Durante este proceso se remueve oxígeno de la biomasa (Goudriaan, 2003), lo cual incrementa el poder calorífico de los productos que presentan propiedades similares a los hidrocarburos (Anne, 1987). La

remoción del oxígeno de la biomasa sucede principalmente por su eliminación como moléculas de dióxido de carbono y agua (Demirbaş, 2000). Por debajo del punto crítico del agua, las reacciones hidrotérmicas de la biomasa presentan un mecanismo de reacción principalmente de iones y radicales libres (Savage, 1999). Por encima del punto crítico, la biomasa despolimeriza principalmente por un mecanismo de radicales, que predomina sobre mecanismos iónicos a medida que incrementa la temperatura (Siskin, 2000).

Al inicio de la transformación de la biomasa las reacciones hidrotérmicas son de tipo pirolítico. Las moléculas de los productos líquidos con estructuras tipo hidrocarburo con, o unidos por heteroátomos (por ejemplo, éteres, fenoles y aminas), presentan rutas de reacción paralelas hidrolíticas y pirolíticas. Las reacciones hidrolíticas proceden a través de especies intermedias que son más polares que los reactivos (Towsend, 1988). Los furanos de alto peso molecular y carbazoles son relativamente estables en condiciones hidrotérmicas y no se degradan fácilmente (Towsend, 1988). En ausencia de efectos estéricos severos los radicales orgánicos formados por hidrólisis y pirólisis durante la conversión hidrotérmica se recombinan con una velocidad constante de difusión/aproximación controlada en el intervalo de 10^9 a 10^{10} mol \cdot s $^{-1}$ (Stein, 1985). A bajas temperaturas esta es la forma dominante de terminación de radicales, particularmente para radicales estabilizados por resonancia, donde las reacciones de desproporción competitiva son casi siempre de un orden de magnitud inferior. A altas temperaturas (cerca y sobre la temperatura crítica del agua), la recombinación de los radicales orgánicos se hace reversible. Las moléculas degradadas y el polímero del que proceden (biomasa), se encuentran en equilibrio (Sawada, 1976).

Por debajo de 603 K, no ocurre solubilización de los polímeros de la biomasa celulósica (Bobleter, 1986; Mok, 1992), y por encima de esta temperatura empieza a despolimerizar hacia hexosas y oligosacáridos. Mientras procede la despolimerización de la biomasa se forman radicales con enlaces de hidrógeno beta (β) débiles, es decir, poseen una energía de enlace inferior a 209 kJ/mol; estos pueden transferir su átomo de hidrógeno a otro radical orgánico que compite por estabilizarse (Stein, 1985). Los radicales que no estabilizan pueden formar moléculas de adición, que se manifiestan en alquitranes y carbonizados. Estas reacciones de estabilización pueden darse por repolimerización, adición de radicales, reacciones de abstracción o escisión (Savage, 2005).

A continuación se compilan para los componentes principales de la biomasa: celulosa, lignina, proteínas, grasas, otros constituyentes menores y algunos productos de degradación,

los mecanismos de reacción más frecuentes que se presentan en condiciones subcríticas.

Conversión hidrotérmica de celulosa

Los polisacáridos, y especialmente la celulosa, son el principal componente de la biomasa (Brucker, 1912; Braverman, 1980) y son los materiales que han recibido más atención en las investigaciones pertinentes a condiciones hidrotérmicas (Kawamoto, 2003). La conversión hidrotérmica de celulosa puede describirse como una disolución o hidrólisis (Sasaki, 2002a) que empieza débilmente desde 463 K pero solo es verdaderamente apreciable a partir de 603 K (Bobleter, 1986). La velocidad de descomposición incrementa a la par que el agua se aproxima a su temperatura crítica. Los productos de conversión difieren dependiendo de la temperatura. Si la conversión se realiza en condición subcrítica priman las reacciones de degradación y desoxigenación de los productos de hidrólisis. Esta hidrólisis hidrotérmica hacia celu-oligosacáridos hidrosolubles, monómeros e isómeros (Figura 2) produce principalmente glucosa, fructosa, celobiosa, celotriosa, 1-6 anhidroglucosa (levoglucosano por deshidratación), eritrosa, gliceraldehído (productos de pirólisis), celotetraosa (Kabyemela, 1999; Sasaki, 2002a), furfural (Luijckx, 1994), dihidroxiacetona, pirualdehído, y varios ácidos carboxílicos (Siskin, 2000). Al superar el punto crítico (~ 647 K), los principales productos de conversión hidrotérmica son sacáridos (Sasaki, 2002).

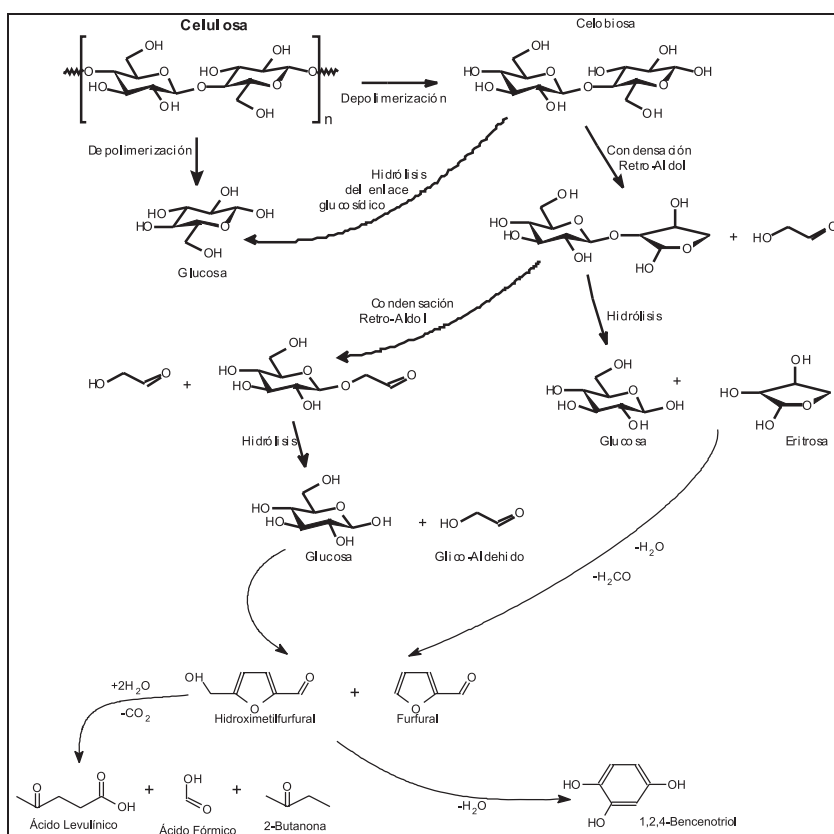


Figura 2. Reacciones de la celulosa al ser sometida a conversión hidrotérmica. Fuente: adaptado de Luijckx, 1994; Sasaki, 2002; Luijckx, 1993; Kabyemela, 1999; Bicker, 2005.

En condición subcrítica la ruta de conversión continúa por medio de reacciones de condensación retro-aldol, tautomerismo ceto-enol, deshidratación (Sasaki, 2002), y descarboxilación (Luijckx, 1994), entre otras (Figura 2). La isomerización parece ser poco reversible, pues la fructosa sometida a conversión hidrotérmica produce los mismos productos de degradación que la glucosa, excepto por la producción de levoglucosano, y no se observa isomerización realmente apreciable hacia glucosa (Kabyemela, 1999).

El tautomerismo ceto-enol y los productos de hidrólisis progresan conjuntamente con el incremento en la presión del sistema de reacción, mientras que a bajas presiones se favorecen los productos de condensación retro-aldol (Sasaki, 2002). En todas estas reacciones es posible la pérdida de hidrógeno en forma de moléculas de agua, debida a reacciones de deshidroxilación (Barth, 2000).

Conversión hidrotérmica de lignina y compuestos fenólicos

La lignina está ligada a la presencia de celulosa. Por tener la estructura primaria de la lignina, el fenilpropano (Demirbaş, 2001), sustancias como el guayacol, catecol, fenol y ácido vanílico se han tomado como compuestos modelo para experiencias de conversión hidrotérmica. Estas sustancias sugieren que el mecanismo de descomposición hidrotérmica de la lignina es compartido entre hidrólisis y pirólisis (Serikawa, 1992).

En ausencia de oxígeno la conversión hidrotérmica de lignina produce principalmente derivados del metoxifenol, fenoles, catecoles y trazas de benceno mediante homólisis del enlace β -O-4 (Figura 3). Estas reacciones parecen proceder bajo una cinética de primer orden (Demirbaş, 2000) en la que priman la desmetilación y deshidroxilación de los grupos hidroxilo aromático de los dímeros y trímeros resultantes de la despolimerización (Barth, 2000). De forma semejante a la conversión hidrotérmica de la celulosa, se presenta pérdida de moléculas de agua por deshidroxilación de cadenas alquilo laterales (Barth, 2000). En regiones de baja densidad del agua (conversión hidrotérmica supercrítica) predomina la obtención de catecol, fenol y o-cresol, y el mecanismo de reacción predominantes cambia al de radicales libres (González, 2004).

En el estudio de la conversión hidrotérmica subcrítica del ácido vanílico como compuesto modelo para simular la transformación de la lignina, se ha obtenido evidencia de conversión exclusiva hacia guayacol (2-metoxifenol) (González, 2004) y generación de dióxido de carbono (Demirbaş, 2001), lo cual corresponde a una descarboxilación del ácido vanílico. El guayacol formado prosigue su degradación originando catecol (González, 2004) por hidrólisis del grupo metoxilo, y fenol como producto de pirólisis (Demirbaş, 2001). Si en la composición de la biomasa se presentan estructuras de tipo lignina con presencia de enlaces éter, la conversión hidrotérmica de estas subunidades presenta rutas de reacción en las que coexisten la hidrólisis y la pirólisis

(Katritzky, 1990c). Los anteriores comportamientos pueden extenderse a ácidos y aldehídos fenólicos (Demirbaş, 2001). Un esquema generalizado de reacción hidrotérmica de sustancias con estructura de tipo lignina se muestra en la Figura 3. Se sugiere el mecanismo de reacción para un ambiente carente de oxígeno, ya que en el caso contrario, se ha encontrado que la conversión hidrotérmica de lignina produce exclusivamente fenoles, los cuales se oxidan hacia ácidos carboxílicos y productos carbonizados (Boukris, 2004).

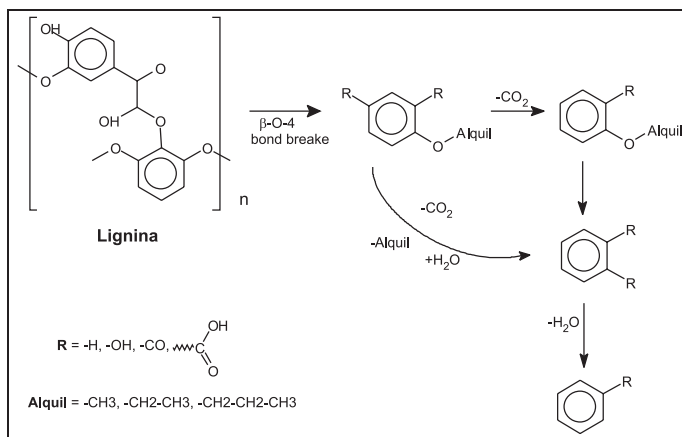


Figura 3. Esquema de reacción generalizado para monómeros de lignina y derivados fenólicos sometidos a conversión hidrotérmica en ausencia de oxígeno. Fuente: adaptado de de Barth, 2000; González, 2004.

Conversión hidrotérmica de sustancias proteínicas

Las proteínas son sustancias muy complejas que constituyen la estructura fundamental de la biomasa animal y parte de la biomasa vegetal. Las unidades mesoméricas de estas sustancias son los aminoácidos, que permanecen unidos entre sí por enlaces peptídicos que pueden ser hidrolizados (Braverman, 1980) por conversión hidrotérmica. Para la despolimerización hidrotérmica de proteínas se ha encontrado un punto óptimo de presión y temperatura de 543 K y 5,583 kPa (Quitain, 2001). Estas condiciones no son favorables a la hidrólisis sino a la degradación, resultando en una baja proporción de aminoácidos residuales libres que pueden aislarse tras la conversión hidrotérmica de biomasa proteínica, si se compara con el contenido original de aminoácidos (Sato, 2004). Por ejemplo, 1 g de biomasa procedente de entrañas de peces, que contienen alrededor de 600 mg de proteínas, resulta degradado como dióxido de carbono, aminas y ácidos orgánicos (Sato, 2004), permaneciendo sin reaccionar 140 mg de aminoácidos puros (Kang, 2001). Lo anterior concuerda con los mecanismos observados en la conversión hidrotérmica subcrítica de celulosa (Sasaki, 2002); es decir, las unidades monoméricas de las proteínas presentan mayor velocidad de degradación que la hidrólisis de la que proceden (Sato, 2004).

Un compuesto modelo representativo de la biomasa proteínica es la glicina (Peterson, 2006), la cual por adición de un grupo hidroxilo produce serina; por metilación y adición de un grupo fenilo, produce fenil-alanina. Si el fenilo se reem-

plaza por un grupo isopropilo, la misma estructura produce leucina y se transforma en ácido aspártico por carboxilación (Sato, 2004). Se justifica el uso de tales sustancias modelo, por la evidencia de que el primer paso en la cadenas de reacciones hidrotérmicas es la hidrólisis (Shaw, 1991). Posterior a esta etapa, la biomasa proteínica hidrolizada presenta dos principales rutas de conversión. En la primera, cada aminoácido puede descarboxilarse para producir dióxido de carbono y aminos. En la segunda, se presenta desaminación para producir amoníaco y ácidos orgánicos (Sato, 2004). Estas rutas son complementarias, pues el amoníaco formado durante la hidrólisis y desaminación cataliza la reacciones de descarboxilación (Katritzky, 1990). Las figuras 4 y 5 muestran algunas de estas reacciones para la conversión hidrotérmica de serina, glicina, alanina y ácido aspártico.

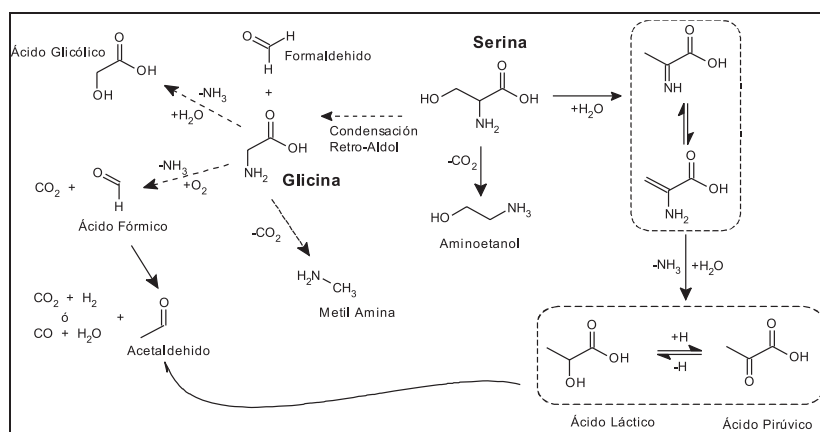


Figura 4. Rutas de conversión hidrotérmica de los aminoácidos serina y glicina. Fuente: adaptado de Sato, 2004.

Algunas proteínas pueden ser estables en un ambiente hidrotérmico si contienen únicamente sustituyentes no polares (Katritzky, 1990a), como es el caso de las piridinas (Braverman, 1980). La presencia de otros sustituyentes como aldehídos, hidroxilos y ácidos carboxílicos, hacen reactiva la molécula y susceptible de ser degradada. Los aldehídos, al desprenderse, eliminarán la resonancia (si esta existe) o generarán descarboxilación sin afectar la estructura piridínica y producen alcoholes. Los sustituyentes hidroxilo pueden perderse como formaldehído. Los sustituyentes carboxilo se eliminan fácilmente como dióxido de carbono si se encuentran en posición 2 ó 4 (Katritzky, 1990a; Katritzky, 1990b). De esta forma, puede esperarse que un aminoácido como la piridoxina produzca, mediante conversión hidrotérmica, metilpiridina y piridina (Katritzky, 1990a; Katritzky, 1990b). En moléculas altamente estables como la anterior, los sustituyentes metilol pueden desproporcionarse a aldehído o metilo y el aldehído se puede desproporcionar a carboxilo e hidroxilo (Siskin, 2000).

Conversión hidrotérmica de grasas, aceites y ceras

Una porción del petróleo parece haber sido formada de grasas, ceras y derivados de ácidos grasos (Siskin, 1990b). Esta transición entre biomasa y combustible fósil se dio por medio de una variedad de compuestos cuyo conjunto ha sido denominado kerógeno, el cual es el constituyente orgánico predominante en las formaciones sedimentarias (Siskin, 1990b). El kerógeno expuesto a un calentamiento en medio acuoso y efectos catalíticos presenta una descarboxilación progresiva, deshidratación y ruptura de enlaces carbono-carbono (pirólisis) con la consecuente aparición de cadenas de alcanos, heterociclos y policiclos (Siskin, 1990b).

El ácido palmítico, el ácido oleico (Barth, 2000) y el aceite de coco ($C_{45}H_{86}O_6$) (Calvo, 2002) han sido tomados como compuestos modelo para la conversión hidrotérmica de los lípidos presentes en la biomasa. Se conoce que en grasas, aceites y residuos grasos, primero toma lugar una reacción de hidrólisis hacia glicerina y ácidos carboxílicos, los cuales presentan reacciones de degradación, pirólisis y polimerización (Holliday, 1997). Consecutivamente, si el medio de reacción es oxidante, se producen reacciones de descomposición oxidativa (Jin, 2001). La conversión hidrotérmica de aceites es eficiente en humedad relativa de 250 a 500% (King, 1999), semejante a los valores de humedad necesarios para que biomasa celulósica y sustancias modelo despolimericen e inicien las reacciones correspondientes a un ambiente hidrotérmico (Yu, 1993).

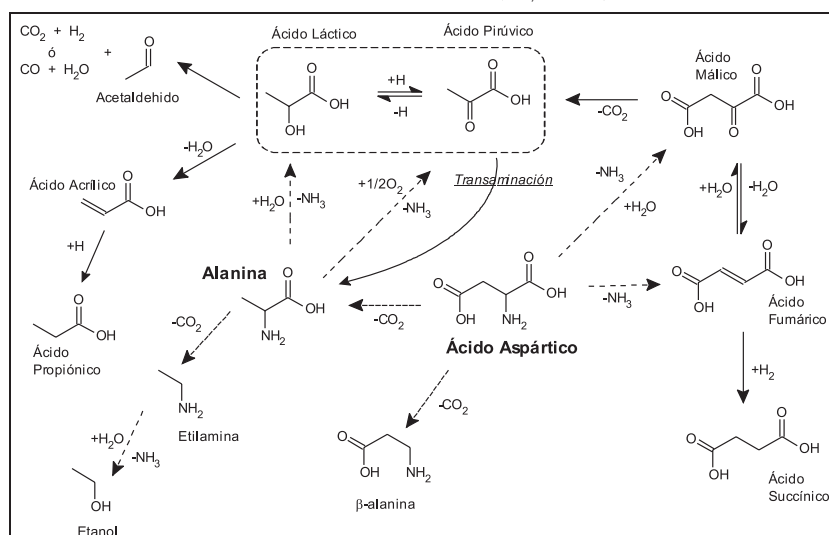


Figura 5. Rutas de conversión hidrotérmica de alanina y ácido aspártico. Fuente: adaptado de Sato, 2004.

Si la conversión hidrotérmica de una sustancia lipídica es incompleta, se favorece la formación de emulsiones en el sistema de reacción (Calvo, 2002). En la práctica, los mecanismos de reacción encontrados en aceites son aplicables a ceras y compuestos homólogos (Barth, 2000).

De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone en la Figura 6 un modelo simplificado de reacción hidrotérmica de un triglicérido.

Sobre la conversión hidrotérmica de grasas y aceites la información amplia y clara es escasa, a pesar de que son las moléculas de las cuales pueden producirse –en teoría– combustibles líquidos, de manera más expedita, con las características de un hidrocarburo (Siskin, 1990b). Aun así, su intervención en las demás reacciones de conversión hidrotérmica de la biomasa es deseable, ya que se ha demostrado que en mezclas de biomasa animal y biomasa vegetal se presenta menor pérdida de productos líquidos debido a gasificación. Este fenómeno supone que los lípidos inhiben la gasificación sin afectar la conversión o rutas de reacción (Kruse, 2005). De confirmarse esta proposición, podría considerarse la aplicación de conversión hidrotérmica a biomasa con contenido de lípidos, en mezcla con sales de potasio para desfavorecer la carbonización (Schmieder, 2000) y un medio de reacción ácido (Siskin, 1995) para producir biocrudos con alto rendimiento y poca gasificación.

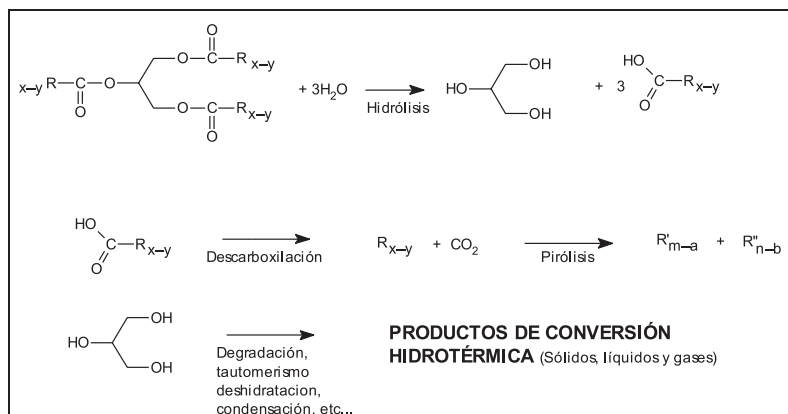


Figura 6. Esquema simplificado para la conversión hidrotérmica de un triglicérido. Fuente: Los autores, basados en la bibliografía. R_{x-y} , R'_{m-a} , R'_{n-b} = ácido graso. x , m , n = número de átomos de carbono (1, 2, 3, ...; $x > m, n$) y , a , b = número de insaturaciones (0, 1, 2, 3, ...; $y > a, b$)

Conversión hidrotérmica de otros constituyentes de la biomasa y productos de conversión

Las pectinas y la quitina son constituyentes frecuentes de la biomasa (Braverman, 1980), su función puede variar entre la retención de agua (para el caso de las pectinas) o servir de polímero estructural (quitina); siendo estas moléculas los principales polisacáridos que le siguen en importancia a la celulosa (Kurita, 2003). Las pectinas son hidrolizables en condiciones hidrotérmicas y se obtiene poli-(ácido galacturónico) (Miyazawa, 2004) como producto de despolimerización. Similar al comportamiento de la celulosa, se obtienen primordialmente oligómeros de grado de polimerización entre 2 y 10, y estos se hidrolizan para producir monómeros (Miyazawa, 2004). La hidrólisis es el único mecanismo de reacción existente durante aproximadamente los dos primeros minutos de conversión. Posteriormente se presentan las reacciones de degradación (Miyazawa, 2004) simultáneamente con un proceso de des-

carboxilación (Figura 7), tal como ocurre en la conversión hidrotérmica de materiales celulósicos. La biomasa animal, principalmente de crustáceos y otras especies menores, es la fuente de quitina. Su conversión hidrotérmica inicia por desacetilación, desaminación e hidrólisis (Sakai, 1998), resultando en estructuras de tipo celulósico (Quitain, 2001) cuya estructura puede degradar bajo los mecanismos para materiales celulósicos (Figura 7).

Otros componentes de la biomasa, especialmente los que contienen funcionalidades con átomos de oxígeno, pueden participar en reacciones de condensación iónica, adición, ruptura (pirólisis) e hidrólisis (Siskin, 2000). En estas moléculas los enlaces éter y éster sufren un ataque nucleofílico por parte del solvente del medio de reacción (Sasaki, 2002), que para el caso de la conversión hidrotérmica, es el agua en estado subcrítico (Shaw, 1991). Las moléculas con grupos éter de oxígeno, azufre o imida presentan hidrólisis hidrotérmica. Dicha reacción se acelera por el comportamiento ácido del agua sub y supercrítica (Franck, 1987). Por el contrario, si en el medio de reacción hay presencia de bases, por ejemplo carbonatos, las reacciones se retardan hasta el punto de que su ocurrencia es mínima (Siskin, 1990a); sin embargo, aun en ausencia de catalizadores, estos grupos funcionales son hidrolizados (Sasaki, 2002). En cualquier caso los enlaces éter pueden hidrolizarse y regenerarse, pudiendo originar compuestos de condensación (Katrizky, 1996). Cuando el sustituyente que actúa como éter es un grupo ceto o metilo, la molécula no presenta reactividad y permanece inerte (Siskin, 1990a). En el evento de que la conversión de éteres oxigenados produzca alcoholes, estos se deshidratan y se convierten al respectivo alcano (Kuhlman, 1994; Siskin, 2000; Sasaki, 2002; Xu, 1997; Antal, 1998). Los ácidos orgánicos de cadena corta presentan

descomposición hidrotérmica en ausencia de oxígeno. Los principales productos de descomposición son dióxido de carbono e hidrógeno, lo que indica que prima la reacción de descarboxilación a la deshidratación (Yu, 1998).

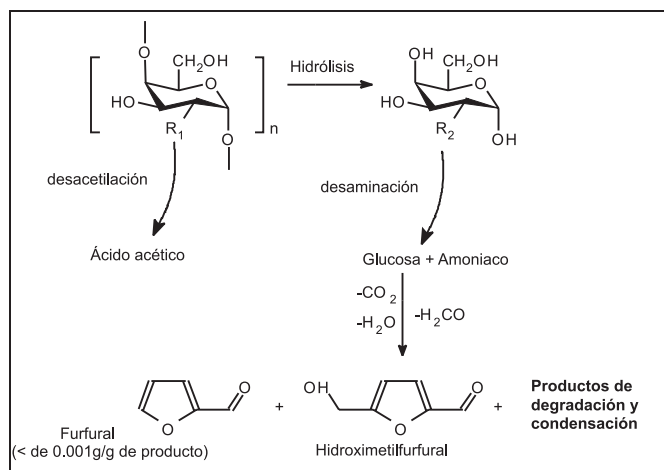


Figura 7. Esquema de rutas de reacción para conversión hidrotérmica de sustancias pécicas y quitina. Fuente: adaptado de Luijckx, 1993; Quitain, 2001; Miyazawa, 2004 y Srokol, 2004. $R_1 = -NH-COCH_3$ (para quitina), $-COOH$ (para pectina) $R_2 = -NH_2$ (para quitina), $-OH$ (para pectina)

En la conversión hidrotérmica se producen alquitranes por condensación de moléculas radicales (Savage, 2005; Schwarzing, 2005). Estos alquitranes presentan estructuras furánicas voluminosas (Kiennemann, 2004) que permanecen estables en condiciones hidrotérmicas aun a temperaturas mayores a 723 K (Kuhlmann, 1994; Siskin, 1995; Katritzky, 1996). También son estables los grupos aril-éter formados por productos de conversión hidrotérmica (Siskin, 1995). Algunos compuestos voluminosos pueden formarse por condensación de moléculas estabilizadas y radicales, por medio de enlaces carbono-carbono. Las estructuras posibles de los alquitranes de conversión hidrotérmica de biomasa y sus rutas de formación más frecuentes se muestran en la Figura 8.

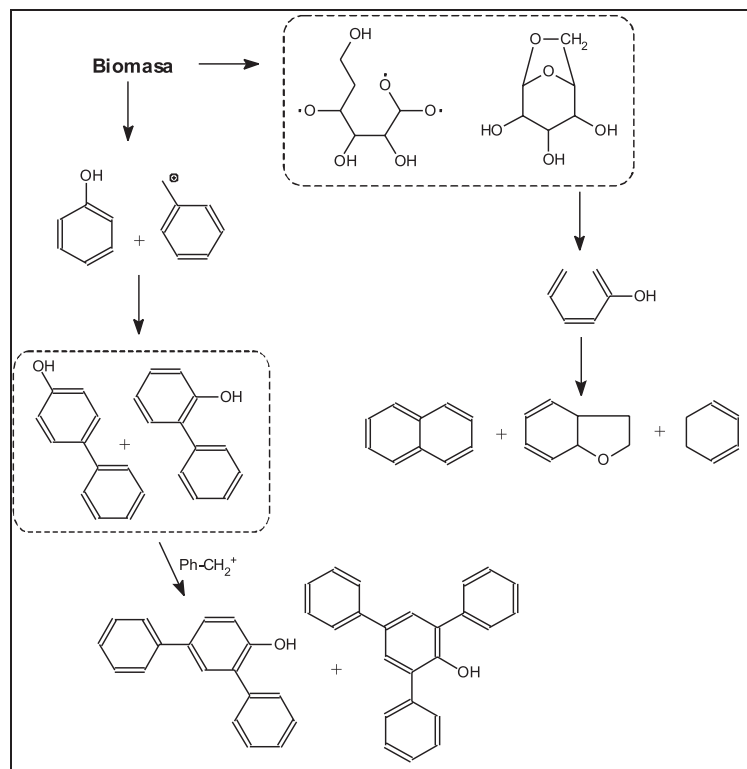
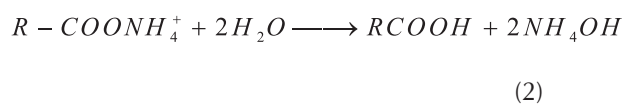
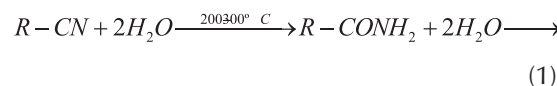


Figura 8. Posibles alquitranes producidos por condensación de radicales no estabilizados de productos de depolimerización de biomasa. Fuente: adaptado de Katritzky, 1990c; Katritzky, 1996; Kienneman, 2004.

Los grupos acetal y cetales son altamente reactivos en condiciones hidrotérmicas neutras. Reaccionan por hidrólisis en el intervalo 478 - 523 K. La conversión es completa sin presentar reacciones secundarias o de competencia (Siskin, 1990). Las moléculas que contienen el grupo nitrilo se reducen hacia el respectivo ácido carboxílico mediante hidrólisis (reacciones 1 y 2), con formación de una amida intermedia y posterior desprendimiento de una molécula de amoníaco (Siskin, 2000), el cual autocataliza la reacción.



Se han estudiado las rutas pirolíticas de diversos carbohidratos con enlaces 1-3, 1-4 y 1-6 con orientaciones alfa y beta. Si la molécula se degrada por un mecanismo de deshidratación, cualquiera de estas configuraciones produce levoglucosano (Ponder, 1992). En todos los casos, la presencia de impurezas inorgánicas en la biomasa modifica la vía de deshidratación de los carbohidratos, disminuye la generación de 1,6 anhidroglucosa (en el caso de la celulosa) e incrementa la producción de fenoles, hidroxiacetona, glicolaldehído, ácido acético y fórmico (Ponder, 1992).

Conclusiones

La conversión hidrotérmica subcrítica de la biomasa sigue un mecanismo de reacción de iones y radicales libres donde predominan las reacciones de pirólisis, hidrólisis y polimerización. Los principales productos de conversión hidrotérmica subcrítica de la biomasa y residuos de biomasa son los furfurales y los ácidos carboxílicos. Esta situación viene precedida por la proporción en que se presenta la celulosa y sustancias de similar estructura en la composición misma de los materiales de partida. Se sugiere que moléculas como el hidroximetil furfural (HMF) y sus productos de reducción y oxidación tienen el potencial de ser insumos industriales, ya sea como precursores químicos o como aditivos para nuevos combustibles. Los compuestos obtenidos por conversión hidrotérmica de biomasa tienen un valor agregado que supera al valor de la materia prima en, al menos, cuatro a seis veces su valor, pero es sin duda seductora la idea de obtener estos productos a partir de residuos orgánicos y de residuos de biomasa, dada su ubicuidad y bajo o prácticamente nulo costo de adquisición.

En la Figura 9 se recopilan algunas relaciones molares O/C, H/C, de los principales productos de conversión hidrotérmica de biomasa reportados en la literatura. Se resalta una trayectoria de evolución para los productos de conversión hidrotérmica de celulosa hacia biocruídos (línea principal) y carbonizados (línea punteada). Se aprecia que el procedimiento de conversión hidrotérmica y la evolución geológica de los combustibles fósiles se traslapan, por lo cual se considera que ambos procesos son semejantes.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo a esta investigación a través del proyecto "Combustibles líquidos por procesos de conversión hidrotérmica de biomasa y residuos de biomasa", código DIB 8003064.

Bibliografía

Annee, J. and Ruyter H., Process for producing hydrocarbon-containing liquids from biomass., Patente europea EP0204354, Oficina Europea de Patentes, Diciembre 10 de 1986, Asignada a SHELL Internationale Maatschappij B.V., 1986.

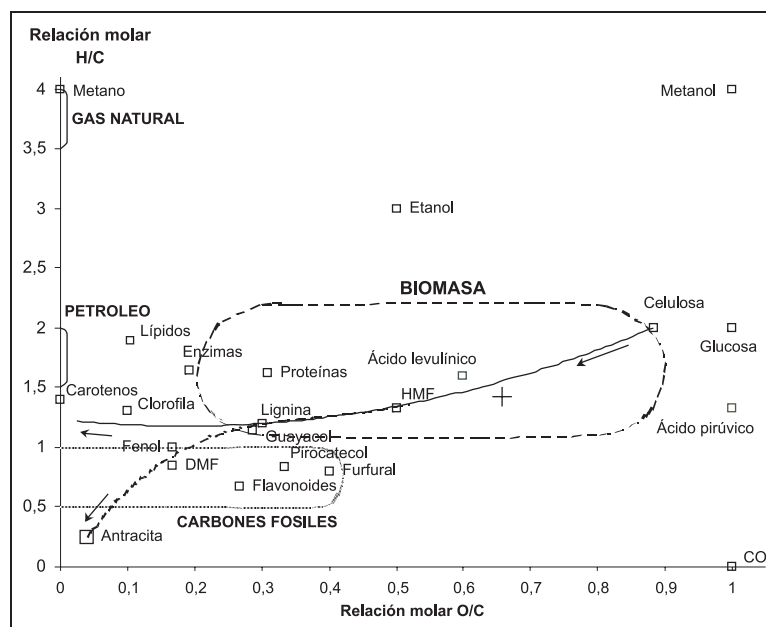


Figura 9. Representación (Van Krevelen) de los principales productos de conversión hidrotérmica de biomasa. Fuente: elaborado por los autores, a partir de la bibliografía + Relación O/C-H/C, promedio típico de la biomasa calculada a partir de Obenberger (2005)

Antal, M., Carlsson, M. and Xu, X., Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed dehydration of 1- and 2-propanol in hot compressed liquid water., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 37, No. 10, 1998, pp. 3820-3829.

Antal, M., Allen, S., Schulman, D., Xu, X. and Divilio, R., Biomass gasification in supercritical water., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, 2000, pp. 4040-4053.

Bakr, M., Akiyama, M. and Sanada, Y., ESR assessment of kerogen maturation and its relation with petroleum genesis., *Organic Geochemistry*, Vol. 15, 1990, pp. 595-599.

Bart, T., Abbott, G. and Pedersen, K., Aqueous thermal conversion of biomass to hydrocarbons in the fluid fuel range., *Reporte final del contrato JOR3-CT97-0176* (Diciembre 1 de 1997 – noviembre 31 de 2000), Programa de energía no nuclear Joule III, Comisión Europea-Statoil, 2000.

Bicker, M., Kaiser, D., Ott, L. and Vogel, H., Dehydration of d-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids., *Journal of supercritical fluids*, Vol. 36, 2005, pp. 118-126.

Bobleter, O., Hydrolysis of Cellulose in Dilute Sulfuric Acid and Under Hydrothermal Conditions., *Journal of Carbohydrate, Chemistry*, Vol. 5, 1986, pp. 387-399.

Boukis, N., Boukis, N., Diem, V., Dinjus, E., Galla, U. and Kruse, A., Advances with the process of biomass gasification in supercritical water., *Institut für Technische Chemie CPV, Forschungszentrum Karlsruhe, Alemania*, 2004.

Braverman, J., *Introducción a la bioquímica de los alimentos*, 3ª Ed., Ediciones Omega, Barcelona, España, 1980, pp. 354.

Brucker, E., *Iniciación Botánica*, Colección de iniciaciones científicas, París, Editorial E., Brucker, 1912.

Calvo, L. and Vallejo, D., Formation of organic acids during the hydrolysis and oxidation of several wastes in sub

and supercritical water., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, 2002, pp. 6503-6509.

Campbell, G. and Meluch, W., Polyurethane foam recycling superheated steam hydrolysis., *Environmental Science & Technology*, Vol. 10, No. 2, 1976, pp. 182-185.

Curry, D. and Simpler, T., Isoprenoid constituents in kerogens as a function of depositional environment and catagenesis., *Organic Chemistry*, Vol. 13, No. 4-6, 1988, pp. 995-1001.

Demirbaş, A., Mechanism of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass., *Energy conversion & Management*, No. 41, 2000, pp. 633-646.

Demirbaş, A., Biomass to methanol via pyrolysis process., *Energy conversion & Management*, No. 42, 2001, pp. 1349-1356.

Franck, E., Fluids at high pressures and temperatures., *Journal of Chemical Thermodynamic*, Vol. 19, 1987, pp.225-242.

González, G., Salvadó, J., Montané, D., Reactions of vanillic acid in sub- and supercritical water., *Journal Of Supercritical Fluids*, Vol. 31, 2004, pp.57-66.

Goudriaan, F. and Peferoen, D., Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process., *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, No. 8, 1990, pp. 2729-2734.

Hoering, T., Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances., *Organic Geochemistry*, Vol. 5, No. 4, 1984, pp. 267-278.

Holliday, R., King, J. and List, G., Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 36, 1997, pp. 932-935.

Huang, D., Advances in hydrocarbon generation theory (1): Generation and evolution model for immature oils and hydrocarbon., *Journal of petroleum Science and Engineering*, Vol. 22, No. 1-3, 1999, pp. 121-130.

Jin, F.M., Kinetics of oxidation of food wastes with H₂O₂ in supercritical water., *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 19, 2001, pp. 251-262.

Kabyemela, B., Adschiri, T., Malaluan, R. and Arai, K., Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water., *Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics*, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, No. 8, 1999, pp. 2888-2895.

Kamio, E., Takahashi, S., Noda, H. Fukuhara, C. and Okamura, T., Liquefaction of cellulose in hot compressed water under variable temperatures., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, 2006, pp. 4944-4953.

Kang, K., Quitain, A., Daimon, H., Noda, R., Goto, N., Hu, H. and Fujie, K., Optimization of aminoacids production from waste fish entrails by hydrolysis in sub and supercritical water., *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 79, 2001, pp. 65-70.

Katritzky, A., Lapucha, R. and Siskin, M., Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 12. Benzonitriles and Pyridinecarbonitriles, Benzamides and Pyridinecarboxamides, and Benzylamines and Pyridylamines., *Energy & Fuels*, Vol. 4, 1990, pp. 555-561.

Katritzky, A., Lapucha, R. and Siskin, M., Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles.

3. 2-Substituted Pyridines., *Energy & Fuels*, Vol. 4, 1990a, pp. 506-510.
- Katritzky, A., Lapucha, R. and Siskin, M., *Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles*.
4. 4-Substituted Pyridines., *Energy & Fuels*, Vol. 4, 1990b, pp. 510-514.
- Katritzky, A., Balasubramanian, M. and Siskin, M., *Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles*. 2. Monosubstituted Benzenes: Benzyl Alcohol, Benzaldehyde, and Benzoic Acid., *Energy & Fuels*, Vol. 4, 1990c, pp. 499-505.
- Katritzky, A., Allin, S. and Siskin, M. *Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water*, *Accounts Chemical Research*, Vol. 29, 1996, pp. 399-406.
- Kawamoto, H., Hatanaka, W. and Saka, S., Thermochemical conversion of cellulose in polar solvent (sulfolane) into levoglucosan and other low molecular-weight substances., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 70, 2003, pp. 303-313.
- Kiennemann, A., Comunicación personal (Entrevista, Profesor-Investigador, Laboratorio de Materiales, Superficies y Procedimientos para Catálisis-ECPM, Universidad Louis Pasteur, Strasbourg, Francia, Septiembre de 2004, (kiennemann@chimie.u-strasbg.fr), 2004.
- King, J., Holliday, R. and List, G., Hydrolysis of soybean oil in a subcritical water flow reactor., *The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, December, 1999, pp. 261-264.
- Koch, B., Christiansen, F., Maturation of lower palaeozoic kerogens from North Greenland., *Organic Geochemistry*, Vol. 20, No. 3, 1993, pp. 405-413.
- Koopmans, M., Rijkstra, I., Leeuw, J., Lewan, M. and Sinninghe, D., Artificial maturation of an immature sulfur- and organic matter-rich limestone from the Ghareb Formation., *Jordan, Organic Geochemistry*, Vol. 28, No. 7-8, 1998, pp. 503-521.
- Kruse, A. and Gawlick, A., Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways., *Industrial and Engineering Chemical Research*, Vol. 42, 2003, pp. 267-279.
- Kruse, A., Gawlick, A. and Henningsen, T. Biomass liquefaction and gasification in near and supercritical water: key compounds as a tool to understand chemistry., *Institut für Technische Chemie CPV, Forschungszentrum Karlsruhe, Alemania*, 2004.
- Kuhlmann, B., Arnett, E. and Siskin, M., Classical Organic Reactions in Pure Superheated Water., *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 59, 1994, pp. 3098-3101.
- Kurita, K., Akao, H., Yang, J. and Shimojoh, M. Non-natural branched polysaccharides: synthesis and properties of chitin and chitosan having disaccharide maltose branches., *Biomacromolecules*, Vol. 4, 2003, pp. 1264-1268.
- Landes, K., *Geología del petróleo.*, 3ª Ed., Ediciones Omega, Barcelona, España, 1977, pp. 463.
- Lorant, F. and Behar, F. Late Generation of Methane from Mature Kerogens., *Energy Fuels*, Vol. 16, No. 2, pp. 412-427.
- Luijckx, G., Hydrothermal conversion of carbohydrates and related compounds., Tesis Doctoral en Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de Delft, Países Bajos, Holanda, 1993.
- Mandoki, J., Depolymerization of condensation polymers., US Patent 4,605,762, Asignada a Celanese Mexicana S.A., 1986.
- Minowa, T., Zhen, F., Ogi, T. and Varhegyi, G., Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate: products distribution at different reaction temperatures., *Journal of Chemical Engineering, Japan*, Vol. 30, 1997, pp.186.
- Miyazawa, T. and Funazukuri, T., Hydrothermal production of mono(galacturonic acid) and oligomers from poly(galacturonic acid) with water under pressures., *Industrial and Chemical Engineering Research*, Vol. 43, 2004, pp 2310-2314.
- Modell, M., Reid, R. and Amin, S. Gasification process., US Patent 4.113.446, September 12, 1978.
- Mok, W. and Antal, M. Uncatalyzed Solvolysis of Whole Biomass Hemicellulose by Hot Compressed Liquid Water., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 31, 1992, pp 1157-1161.
- Obenberger, P., Proximal analysis of biomass., *Version 2,4*, © BIOS Bioenergiesysteme GmbH, Graz, Austria, Disponible www.bios-bioenergy.at, 2005.
- Peterson, A., Studying the detailed chemistry of the hydrothermal reaction of glucose and glycine, which are model compounds for biomass, in a high-pressure and high-temperature environment., Cited en "Curriculum vitae", Disponible en web.mit.edu/aap/www/CV, 2006.
- Piskorz, J., Majerski, P., Radlein, D., Vladars-Usas, A. and Scott, D. Flash pyrolysis of cellulose for production of anhydro-oligomers., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 56, 2000, pp.145-166.
- Ponder, G., Richards, G. and Stevenson, T., Influence of linkage position and orientation in pyrolysis of polysaccharides: A study of several glucans., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 22, No. 3, 1992, pp.217-229.
- Quitain, A., Sato, N., Daimon, H. and Fujie, K. Production of valuable materials by hydrothermal treatment of shrimp shells., *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 40, 2001, pp 5885-5888.
- Rouxhet, P. and Robin, P., Infrared study of the evolution of kerogens of different origins during catagenesis and pyrolysis., *Fuel*, Vol. 57, No. 9, 1978, pp.533-540.
- Saisu, M., Sato, T., Watanabe, M. Adschiri, T. and Arai, K., Conversion of lignin with supercritical water-phenol mixtures., *Energy Fuels*, Vol. 17, 2003, pp. 922.
- Sakai, K., Function and Application of Chitin-Chitosan Oligomers (Artículo en japonés, Referenciado por Quitain, 2001)., *New Food Industries*, Vol. 40, 1998, pp.17.
- Saleh, R., Siskin, M. and Knudsen, G., Process for depolymerization of butyl rubbers and halobutyl rubbers using hot liquid water., Asignada a Exxon Research and Engineering Company, US Patent 5,283,318, February 1, 1994.
- Sasaki, M., Furukawa, M., Minami, K., Adschiri, T. and Arai, K., Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol condensation in Subcritical and Supercritical Water., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 41, 2002a, pp. 6642-6649.
- Sasaki, T., Shibata, M., Sumi, T. and Yasuda, S., Saccharification of Cellulose Using a Hot-Compressed Water-

Flow Reactor., Industrial Engineering Chemical Research, Vol. 41, 2002, pp. 661-665.

Sato, N., Kang, K., Daimon, H. and Fujie, K., Reaction kinetics of amino acid decomposition in high-temperature and high-pressure water, Industrial and Engineering Chemical Research, Vol. 43, 2004, pp 3217-3222.

Savage, P., Organic Chemical Reactions in Supercritical Water., Chemical Reviews, Vol. 99, 1999, pp.603-621.

Savage, P., Comunicación personal., Ingeniero Químico, investigador del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Michigan. Michigan, Estados Unidos de Norteamérica, psavage@umich.edu, 2005.

Sawada, H., Thermodynamics of polymerization., Marcel Dekker, New York, Estados Unidos de América, 1976.

Schmieder, H., Abeln, J., Boukis, N., Dinjus, E., Kruse, A., Kluth, M., Petrich, G., Sadri, E. and Schacht, M. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes., The Journal of Supercritical Fluids, No. 17, 2000, pp.145-153.

Schobert, H., The chemistry of hydrocarbon fuels. Butterworth & Co (actualmente Elsevier Science Ltd)., Londres, Reino Unido, 1990.

Schwarzinger, C., Comunicación Personal., Investigador del Instituto para Tecnología Química de Materiales Orgánicos, Universidad Johannes Kepler, clemens.schwarzinger@jku.a, Linz, Austria, January, 2005.

Serikawa, R., Funazukuri, T. and Wakao, N. Oil conversion of vinasse with high density water., Fuel, Vol. 71, 1992, pp.283-287.

Shaw, R., Brill, W., Clifford, T. and Anthony, A. Supercritical Water, a medium for chemistry., Chemical & Engineering News, Vol. 69, No. 51, December 23, 1991, pp.26-39.

Siskin, M., Katritzky, A. and Balasubramanian, R., Aqueous organic chemistry. 9. Reactivity of 1,5-, 1,6-, 1,7- and 2,6-dihydroxynaphthalenes, dibenzofuran, 2-hydroxydibenzofuran, carbazole, 2-hydroxycarbazole, acridine and 4-hydroxyacridine., Fuel, Vol. 74, 1995, pp 1509-1511.

Siskin, M. and Katritzky, A., A review of the reactivity of organic compounds with oxygen-containing functionality in superheated water., Journal of analytical and applied pyrolysis, Vol. 54, 2000, pp.193-214.

Siskin, M., Brons, G., Vauchn, S. and Katritzky, A. Aqueous Organic Chemistry. 3. Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters., Energy & Fuels, Vol. 5, 1990, pp.488-492.

Siskin, M., Brons, G., Katritzky, A. and Murugan, R. Aqueous Organic Chemistry. 2. Cross-Linked Cyclohexyl Phenyl Compounds., Energy Fuels, Vol. 4, 1990a, pp.482-488.

Siskin, M., Brons, G., Katritzky, A. and Balasubramanian, M., Aqueous organic chemistry. 1. Aquathermolysis: Comparison with thermolysis in the reactivity of aliphatic compounds., Energy & Fuels, Vol. 4, 1990, pp.475-482.

Srokol, Z., Hydrothermal liquefaction of biomass: reaction paths and kinetics., Tesis de doctorado, Universidad Tecnológica de Delft, Países Bajos, 2004.

Stein, S., Free radicals in coal conversion., Chemistry of coal conversion, editado por Richard H. Schlosberg, Plenum Press, Nueva York, Estados Unidos de América, 1985.

Suárez, M., Comunicación personal. Bióloga, especialista en microbiología de organismos patógenos., Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, abril, 2005.

Szabo, P., Minowa, T. and Ogi, T., Liquefaction of cellulose in hot compressed water using sodium carbonate. Part 2: Thermogravimetric mass spectrometric study of the solid residues., Journal of Chemical Engineering, Japón, Vol. 31, 1998, pp.571.

Towsend, S., Abraham, M., Huppert, G. and Klein, S. Solvent effects during reactions in supercritical water., Industrial and Engineering Chemical Research, Vol. 27, 1988, pp.143-149.

Xu, X., Antal, M. and Anderson, D., Mechanism and temperature-dependent kinetics of the dehydration of tertbutyl alcohol in hot compressed liquid water., Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 36, No. 1, 1997, pp.23-41.

Yan, Y., Xu, J., Li, T. and Ren, Z. Liquefaction of sawdust for liquid fuel., Fuel Processing Technology, Vol. 60, 1999, pp.135-143.

Yu, D., Aihara, M. and Antal, M., Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water., Energy and Fuels, Vol. 7, 1993, pp.574-577.

Yu, J. and Savage, P., Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. Industrial and Engineering Chemical Research, Vol. 37, 1998, pp.2-10.

Zhong, C., Peters, C. and De Swaan-Arons, J., Thermodynamic modeling of biomass conversion processes., Fluid Phase Equilibria, Vol. 194-197, 2002, pp.805-815.