

ESTUDIO TERMODINÁMICO COMPARATIVO DEL REFORMADO CON VAPOR Y REFORMADO OXIDATIVO DEL ETILENGLICOL PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO

Ivana Buffoni, Francisco Pompeo, Nora Nichio*

CINDECA, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP. CCT La Plata- CONICET, Calle 47
N° 257, 1900, La Plata, Argentina.

Facultad de Ingeniería, PIDCAT, UNLP, Calle 1 esq 47, 1900 La Plata, Argentina.

E-mail: (nnichio@quimica.unlp.edu.ar)

Resumen. En este trabajo se realizó el análisis termodinámico del reformado oxidativo, con oxígeno y vapor de agua, de etilenglicol para la obtención de hidrógeno. Se analizó el efecto de la temperatura de reacción y de las relaciones molares agua-carbón y oxígeno-carbón en la alimentación sobre la composición del equilibrio. Se utilizó lenguaje Matlab para calcular el calor de reacción, las constantes de equilibrio, los avances molares de las reacciones involucradas y las composiciones de equilibrio a través de la resolución de un sistema de ecuaciones no lineales. Se analizó la distribución de productos en el rango de temperaturas 300-950°C, a presión atmosférica, variando la relación molar agua/carbón entre 0 y 15, y la relación molar oxígeno/carbón entre 0 y 1. Los resultados del estudio termodinámico indican que el proceso de reformado oxidativo de etilenglicol requiere de una solución de compromiso para seleccionar las relaciones de agua/carbón y oxígeno/carbón en la alimentación, debido a que la incorporación de O₂ conduce a una disminución del consumo energético pero disminuye ligeramente la producción de H₂. También se estudió la formación de carbón en función de la temperatura y las cantidades de agua y oxígeno alimentadas.

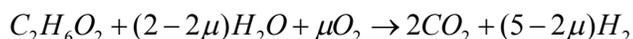
Palabras clave: termodinámica, reformado oxidativo, etilenglicol, hidrógeno.

1. Introducción

Actualmente el 95 % de la producción global de H_2 se obtiene a partir de procesos termocatalíticos y de gasificación de combustibles fósiles, entre los cuales el reformado con vapor de agua del gas natural contribuye en la mayor proporción, Li (2011). La generación de hidrógeno resulta más interesante desde el punto de vista ambiental y económico si es planteada a partir del aprovechamiento de fuentes provenientes de la biomasa y del empleo de procesos de bajo requerimiento energético. Dentro de la variedad de materias primas provenientes de la biomasa, la posibilidad de obtener etilenglicol (EG) o sorbitol a partir de azúcares ha atraído considerable interés entre los materiales bio-derivados, Huber (2007). Desde que Dumesic y colab. (2011) estudiaron la obtención de hidrógeno por reformado en fase líquida de compuestos oxigenados (glicerol, etilenglicol) los estudios sobre la producción de hidrógeno por reformado del EG estuvieron dirigidos principalmente a la cinética de la reacción y a la preparación y caracterización de catalizadores, Davda (2003), Shabaker (2003), Liu (2010). Estos incluyen catalizadores de níquel, metales nobles (Pt, Rh, Pd) y bimetálicos (PtNi, PtCo, PdFe, etc), Huber (2006), Skoplyak (2006), Law (2007).

En contraste con etanol y glicerol, pocos trabajos se han ocupado de la producción de hidrógeno a partir de EG en fase vapor y en particular existe una escasez de información en lo que respecta a la termodinámica de la reacción. Luo y colab. (2007), han reportado un análisis termodinámico del reformado en fase líquida de diferentes polioles, donde se compararon glicerol, etilenglicol y sorbitol. El análisis teórico que proporciona un estudio termodinámico permite analizar un conjunto de parámetros para maximizar la producción de hidrógeno y/o la conversión de EG, a través del cual, el trabajo experimental pueda ser guiado. Sin embargo, cabe recordar que la conversión y el rendimiento que puede ser logrado experimentalmente también dependerá de la catálisis, la cinética de la reacción, el diseño del reactor, operación y otros parámetros de proceso relacionados.

Existe escasa bibliografía que se refiera al reformado oxidativo del etilenglicol con vapor de agua (Oxidative Steam Reforming OSR). El OSR es una combinación de los procesos de oxidación parcial y vaporeformado, que cuenta con la ventaja de reducir el consumo energético del proceso y la desventaja de afectar la producción de H₂. La estequiometría de la reacción global para el OSR del EG se representa en la siguiente ecuación, Hagh (2004):



Ajustando el valor de μ (relación molar O₂/EG), se pueden regular las condiciones exo y endotérmicas del sistema. Para el valor de $\mu=1$ es el proceso de oxidación parcial sin adición de agua (-391,28 kJ/mol a 300°C y -388,55 kJ/mol a 950°C), mientras que para el valor de $\mu=0$ es el proceso clásico de reformado con vapor (98,14 kJ/mol a 300°C y 110,16 kJ/mol a 950°C). La condición en la cual se logra la neutralidad energética se denomina reformado autotérmico, con $\mu=0,20$ a 300°C y $\mu=0,22$ a 950°C, Diaz (2012).

En el presente trabajo se realizó un estudio termodinámico comparativo sobre el reformado con vapor y el reformado oxidativo del etilenglicol. Este análisis termodinámico tiene el objetivo de evaluar el efecto de las principales variables operativas, temperatura de reacción (en el rango 300 a 950°C), relación molar de alimentación agua/carbón "S/C" (entre 0 y 30) y relación molar de alimentación oxígeno/carbón " μ " (entre 0 y 1), considerando presión atmosférica.

2. Metodología

Definidas las cantidades iniciales de los componentes del sistema, la presión y la temperatura, el problema del cálculo del equilibrio se encuadra dentro del marco del Teorema de Duhem. Para realizar el cálculo del equilibrio pueden utilizarse dos métodos diferentes: **(a)** El método no estequiométrico, en el que se determina el estado de equilibrio encontrando el mínimo de la energía libre de Gibbs del sistema a una presión y temperatura dadas. En este cálculo no se establecen las "reacciones" en el sistema en el sentido tradicional de la ecuación estequiométrica, sino que se definen las sustancias presentes y sus cantidades iniciales, la presión y la temperatura, y se determina la composición final que minimiza la energía libre de Gibbs respetando el

balance de materia de los elementos presentes, o **(b)** El método estequiométrico, en el que se establecen las reacciones involucradas y utilizando la constante de equilibrio K_a se resuelve un sistema de ecuaciones no lineales obteniendo los avances molares de las reacciones involucradas en función de la temperatura.

En nuestro caso se realizó el cálculo empleando el método estequiométrico **(b)**. Para poder resolver el sistema de ecuaciones no lineales se requiere conocer los valores de las constantes de equilibrio (K_a) en función de la temperatura. Para el cálculo de las constantes de equilibrio K_a se asumió una capacidad calorífica variable con la temperatura y comportamiento de gas ideal, suposición razonable dado que se trabaja a presión atmosférica.

La expresión para la constante de equilibrio es:

$$K_{a_r} = \left[\prod_{i=1}^C a_i^{\alpha_{r,i}} \right]_{eq} \quad r = 1, \dots, R$$

La utilización de la ecuación anterior requiere la definición de las actividades de los componentes $a_i = \tilde{f}_i / f_i^o$, donde f_i^o es la fugacidad del estado normal (EN). Para una reacción en fase vapor el EN para el cálculo de las actividades se define como el componente puro en estado de gas ideal a 1 atm y a la temperatura del sistema.

Con este EN tendremos que $f_i^o = P^e$ [donde P^e es la presión del EN (1 atm)]. Expresando la fugacidad parcial en función del coeficiente de fugacidad: $\tilde{f}_i = \tilde{\varphi}_i y_i P$ y reemplazando en la expresión de actividad tenemos que:

$$a_i = \tilde{\varphi}_i y_i \left(P / P^e \right) = \tilde{\varphi}_i y_i P_{ad}$$

Donde P_{ad} es la presión adimensional del sistema si P se expresa en la misma unidad que la del EN. Reemplazando en K_a se obtiene:

$$K_a = \left[\prod_{i=1}^C \left(\tilde{\varphi}_i y_i \frac{P}{P^e} \right)^{\alpha_i} \right]_{eq} = K_\varphi K_y (P_{ad})^{\Delta\alpha} \quad \text{con} \quad P_{ad} = \frac{P}{P^e}$$

siendo: $K_\varphi = \left[\prod_{i=1}^C \tilde{\varphi}_i^{\alpha_i} \right]_{eq}$; $K_y = \left[\prod_{i=1}^C y_i^{\alpha_i} \right]_{eq}$; $\prod_{i=1}^C (P_{ad})^{\alpha_i} = (P_{ad})^{\Delta\alpha}$; $\Delta\alpha = \sum_i \alpha_i$

El caso más simple que puede plantearse es cuando el sistema se comporta como un gas ideal, para el cual, $\tilde{\phi}_i = 1 \Rightarrow K_\phi = 1$ con lo que la ecuación anterior se reducirá a:

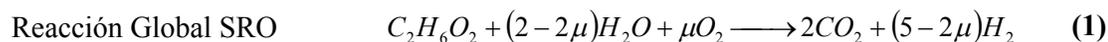
$$K_a = \left[\prod_{i=1}^C (y_i P_{ad})^{\alpha_i} \right]_{eq} = K_y (P_{ad})^{\Delta\alpha}$$

los moles de las especies involucradas quedan determinados por la siguiente ecuación:

$$n_i = n_i^0 + \sum_{r=1}^R \alpha_{r,i} X_{N_r} \quad [i = 1, \dots, C]$$

donde X_{N_r} es el avance molar de la reacción r .

Las reacciones seleccionadas para realizar el análisis termodinámico del reformado de etilenglicol con oxígeno y agua en fase vapor, considerando que no ocurre deposición de carbón son:



Considerando 1 mol de etilenglicol inicial (n_{EG}^0), n moles de agua y m moles de oxígeno, el balance estequiométrico para el sistema de reacciones es el siguiente:

$$\begin{aligned} n_{EG} &= 1 - X_1 \\ n_{H_2O} &= n - (2 - 2\mu)X_1 - X_2 + X_3 \\ n_{H_2} &= (5 - 2\mu)X_1 + X_2 - 3X_3 \\ n_{CO} &= -X_2 - X_3 \\ n_{O_2} &= m - \mu X_1 \\ n_{CO_2} &= 2X_1 + X_2 \\ n_{CH_4} &= X_3 \\ n_{totales} &= 1 + n + m + (4 - \mu)X_1 - 2X_3 \end{aligned}$$

Reemplazando los n_i anteriores en las expresiones de las constantes de equilibrio obtenemos un sistema de tres ecuaciones no lineales en las que las incógnitas son los avances molares X_1, X_2, X_3 .

La resolución del sistema de ecuaciones se realizó empleando el método de Newton-Raphson y fue ejecutado en lenguaje Matlab. Los datos termodinámicos empleados fueron obtenidos de bibliografía, Yaws (1999).

$$C_{p,i} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (j / molK)$$

$$C_{p,H_2} = 24.337 + 2.9723 \times 10^{-2} T - 6.6141 \times 10^{-5} T^2 + 6.3500 \times 10^{-8} T^3 - 2.1223 \times 10^{-12} T^4$$

$$C_{p,CO} = 31.195 - 2.1114 \times 10^{-2} T + 4.9933 \times 10^{-5} T^2 - 3.7109 \times 10^{-8} T^3 + 9.5575 \times 10^{-12} T^4$$

$$C_{p,CO_2} = 17.992 + 8.6721 \times 10^{-2} T - 9.0804 \times 10^{-5} T^2 + 5.49476.3500 \times 10^{-8} T^3 - 1.4587 \times 10^{-12} T^4$$

$$C_{p,H_2O} = 33.955 - 9.9268 \times 10^{-3} T + 3.6388 \times 10^{-5} T^2 - 2.6727 \times 10^{-8} T^3 + 7.5246 \times 10^{-12} T^4$$

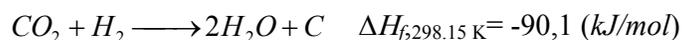
$$C_{p,CH_4} = 33.023 - 4.4571 \times 10^{-2} T + 2.3892 \times 10^{-4} T^2 - 2.2888 \times 10^{-7} T^3 + 7.4321 \times 10^{-11} T^4$$

$$C_{p,EG} = 75.878 + 6.418 \times 10^{-2} T - 1.452 \times 10^{-3} T^2 + 1.693 \times 10^{-6} T^3 - 1.032 \times 10^{-12} T^4$$

	C ₂ H ₄ (OH) ₂	H ₂ O(g)	CO	CO ₂	CH ₄
$\Delta H_{f,298,15\text{ K}} (kJ/mol)$	-389,32	-241,82	-110,53	-393,51	-74,81
$\Delta G_{f,298,15\text{ K}} (kJ/mol)$	-304,47	-228,6	-137,4	-394,6	-50,87

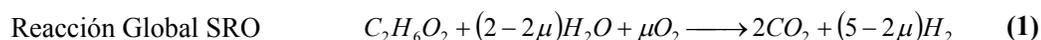
Con el fin de analizar la formación de carbón desde el punto de vista termodinámico, se consideró carbono grafito elemental y por lo tanto su energía libre de formación (ΔG_f) y presión de vapor son cero en el rango de temperaturas en estudio, Dieuzeide (2013).

A continuación se presentan las posibles reacciones involucradas en la formación de carbón:



De todas las reacciones posibles, la reacción de Boudouard es la que presenta el valor más bajo de entalpía ($\Delta H_{f,298,15\text{K}} = -172,4 \text{ (kJ/mol)}$), por lo tanto se seleccionó la reacción Boudouard para realizar el análisis de las condiciones en las cuales la formación de carbón se encuentra inhibida termodinámicamente.

A continuación se presentan las reacciones involucradas a considerar en el reformado oxidativo de etilenglicol teniendo en cuenta la formación de carbón:



Considerando 1 mol de etilenglicol (n_{EG}^0), n moles de agua y m moles de oxígeno, el balance estequiométrico para el sistema de reacciones es el siguiente:

$$n_{EG} = 1 - X_1$$

$$n_{H_2O} = n - (2 - 2\mu)X_1 - X_2 + X_3$$

$$\begin{aligned}
 n_{H_2} &= (5 - 2\mu)X_1 + X_2 - 3X_3 \\
 n_{CO} &= -X_2 - X_3 - 2X_4 \\
 n_{O_2} &= m - \mu X_1 \\
 n_{CO_2} &= 2X_1 + X_2 + X_4 \\
 n_{CH_4} &= X_3 \\
 n_C &= X_4 \\
 n_{totales} &= 1 + n + m + (4 - \mu)X_1 - 2X_3 - X_4
 \end{aligned}$$

3. Resultados y Discusión.

A partir de los resultados obtenidos para las constantes de equilibrio (que no se muestran), se puede concluir que el valor de la constante de equilibrio de la reacción global de SRO de etilenglicol ($>1 \times 10^{16}$) es siempre considerablemente mayor que las constantes de las reacciones de water gas shift (de 1×10^2 a 1) y de metanación (de 1×10^7 a 1×10^{-4}), lo que permite asumir que la reacción global de SRO del etilenglicol está completamente desplazada hacia productos y que los moles de etilenglicol en el equilibrio son despreciables para todo el rango de temperatura y de relaciones molares de agua/carbón y oxígeno/carbón estudiados, Ekaterini (2007).

El agregado de oxígeno en la alimentación influye no solo en los requerimientos energéticos, sino además en la distribución de productos, especialmente en la producción de H_2 . Las selectividades a H_2 , CH_4 y CO disminuyen con el aumento de oxígeno para una dada temperatura y relación S/C.

En las Figuras que se presentarán se muestran los moles producidos de CH_4 , H_2 , CO y CO_2 en función de la temperatura y de los distintos valores de relación S/C en la alimentación, para valores de $\mu = 0,1$, $0,5$, y 1 , elegidos como representativos de las condiciones estudiadas.

3.1 Formación de metano

Tanto el aumento en el contenido de agua como el de oxígeno son favorables termodinámicamente para inhibir la formación CH_4 (**Fig. 1**).

Para $S/C=15$ y temperaturas mayores a $500^\circ C$ la producción de metano es prácticamente nula para $\mu = 0,1$, mientras que para $S/C=0$ la formación de metano queda

inhibida por encima de los 900°C (**Fig. 1a**). A medida que aumenta la relación μ , estos límites se desplazan hacia zonas de menor temperatura, alcanzando los valores de 450°C y 700°C las temperaturas correspondientes a S/C=15 y S/C=0 respectivamente cuando μ es igual a 1 (**Fig. 1c**).

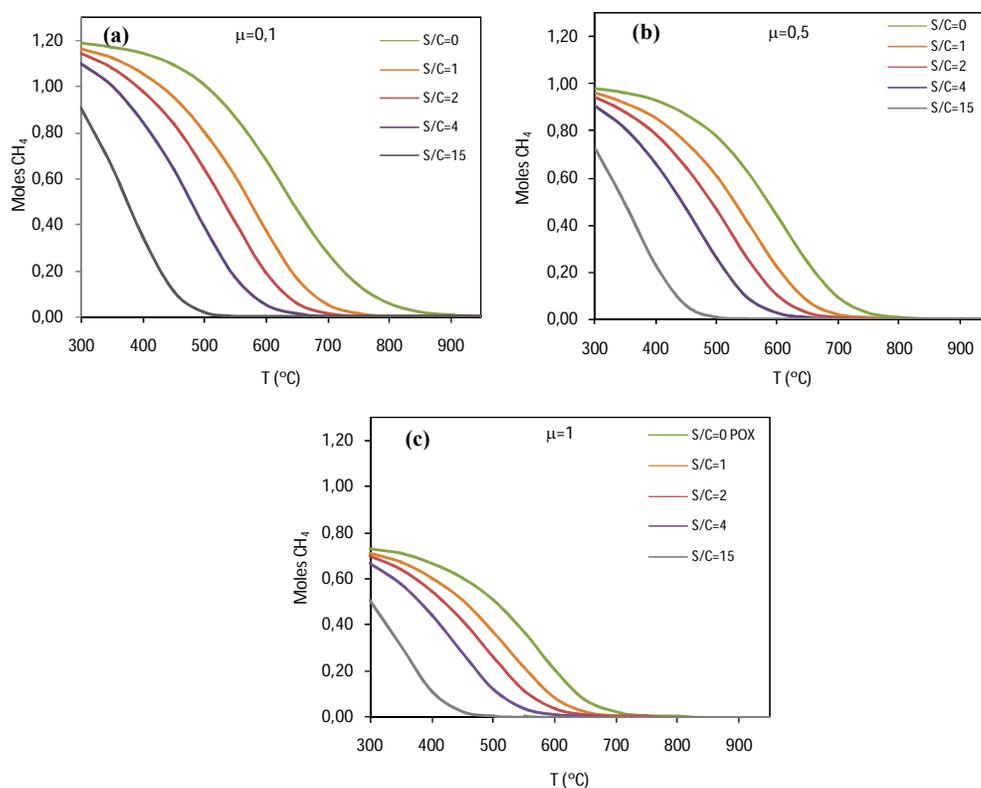


Fig. 1. Moles de CH₄ producidos por mol de EG alimentado vs Temperatura para S/C entre 0 y 15, $\mu=0.1$ (a), $\mu=0.5$ (b), y $\mu=1$ (c).

3.2 Formación de hidrógeno

A bajos valores de μ , la producción de H₂ se aproxima a la obtenida durante el reformado con vapor de agua. El aumento de la temperatura de reacción y de la relación S/C favorece la producción de H₂, mientras que altos valores de μ favorecen la combustión del H₂ con O₂ para formar agua, reduciendo así el rendimiento a H₂. Esta caída en la producción de H₂ por el agregado de O₂ es especialmente importante a altas temperaturas y altas relaciones agua/EG.

En la **Fig. 2** se representan los moles de H_2 producidos por mol de etilenglicol para las condiciones estudiadas. Se observa que la producción de hidrógeno aumenta a medida que aumenta la relación S/C, encontrando que el máximo número de moles se obtiene para la relación S/C=15. Para menores valores de S/C el máximo se desplaza a mayores temperaturas. Si en cambio, se mantiene fija la cantidad de vapor empleado, la máxima producción de H_2 se obtiene a menores temperaturas para aumentos progresivos de la cantidad de oxígeno en la alimentación.

Por lo tanto la máxima producción de moles de H_2 por mol de EG alimentado que se obtiene es 4,69, 3,91, y 2,95 para $\mu=0,1$, 0,5 y 1 respectivamente, en el rango 500-550°C.

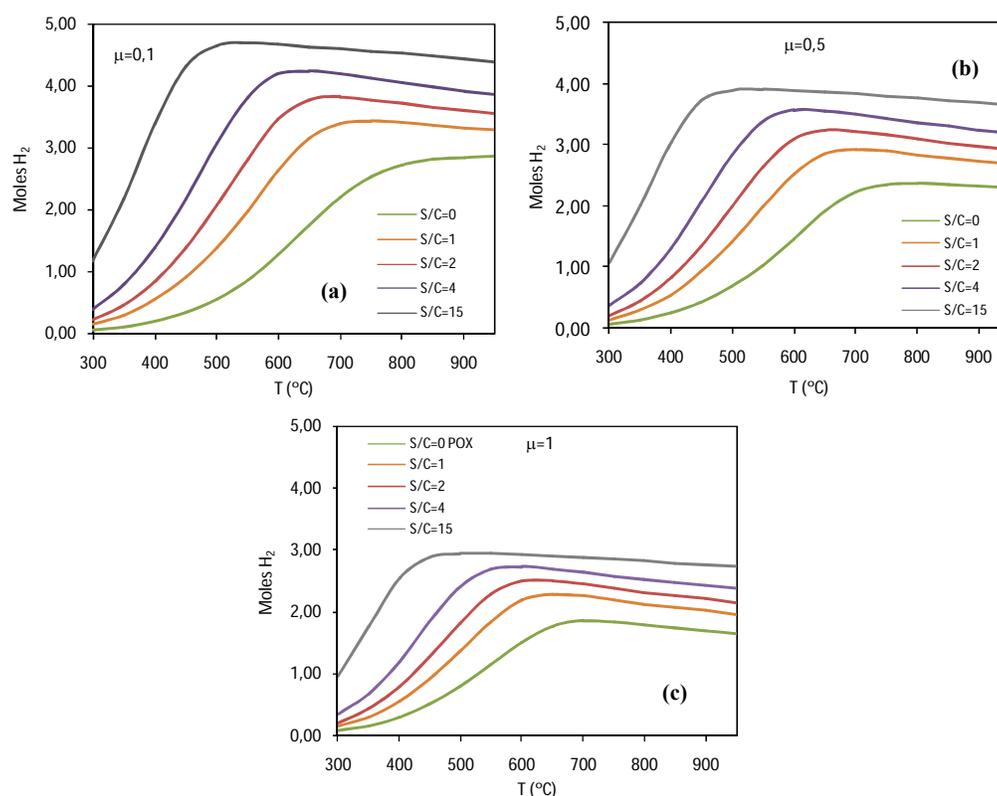


Fig. 2. Moles de H_2 producidos por mol de EG alimentado vs Temperatura para S/C entre 0 y 15, $\mu=0,1$ (a), $\mu=0,5$ (b), y $\mu=1$ (c).

3.3 Formación de monóxido y dióxido de carbono

Cuanto mayor es la relación vapor-carbón y oxígeno-carbón, menor es el contenido en monóxido de carbono (**Fig. 3**).

Por debajo de 450°C la producción de monóxido es despreciable ($<0.1 \text{ mol CO/mol EG}$) para todo el rango de S/C y μ . En cambio para temperaturas superiores a 600°C el agregado de oxígeno y agua al sistema afecta considerablemente la producción de CO, la cual disminuye de 0,40 a 0,23 moles de CO/mol de EG a 950°C para S/C=15 cuando μ aumenta de 0,1 a 1.

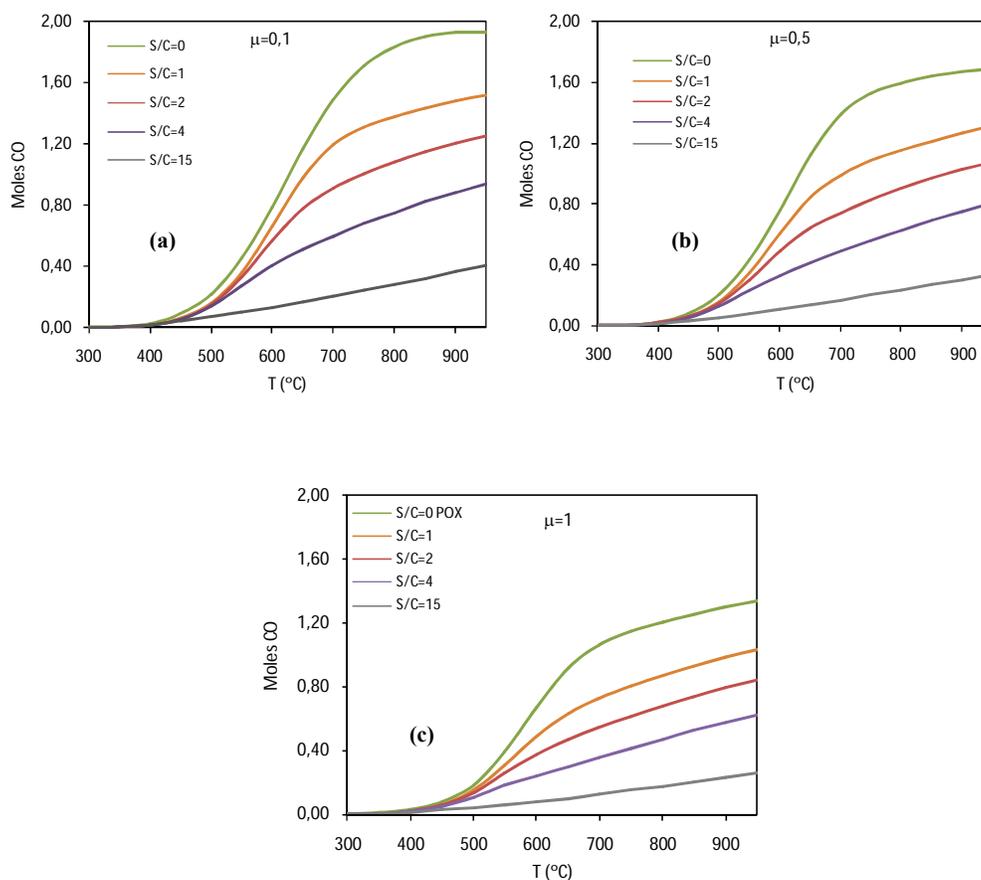


Fig. 3. Moles de CO producidos por mol de EG alimentado vs Temperatura para S/C entre 0 y 15, $\mu=0,1$ (a), $\mu=0,5$ (b), y $\mu=1$ (c).

En cuanto a la dependencia de dióxido de carbono con la relación S/C, también pueden identificarse dos zonas visiblemente diferenciadas. A temperaturas inferiores a 450°C el contenido de CO₂ es menos dependiente de la relación de vapor, mientras que a temperaturas más altas se observa que está fuertemente relacionada. Contrario a lo que ocurre con el H₂, CH₄ y CO, el agregado de O₂ favorece notablemente la producción de CO₂ para todo el rango de temperaturas y relaciones S/C. Como se puede observar en la **Fig. 4**, la producción de CO₂ pasa por un máximo que se desplaza entre 400°C y 550°C con el aumento de S/C entre 0 y 4, pero para aumentos posteriores de S/C se desplaza a temperaturas inferiores. La tendencia del este desplazamiento se mantiene en el mismo rango de temperatura con el aumento de μ . Los valores obtenidos del estudio termodinámico para la producción de máxima de CO₂ son 1,91 y 1,96 moles CO/mol EG para $\mu=0,1$ y 1 respectivamente a 500°C y S/C=15.

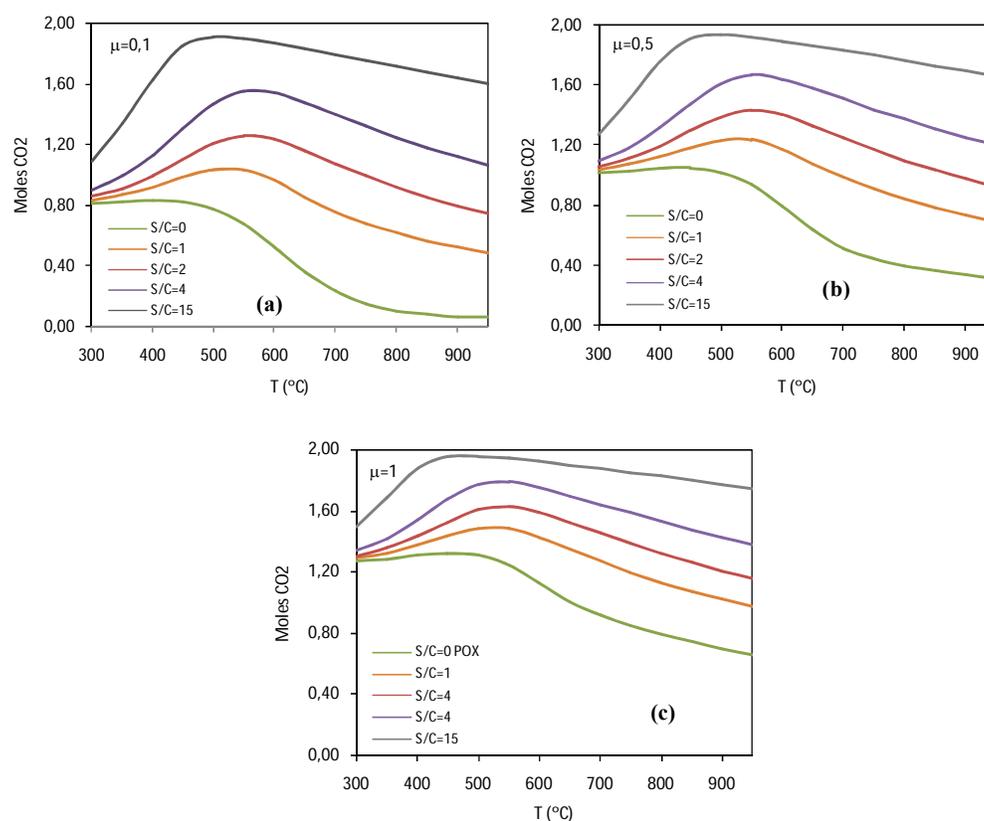


Fig. 4. Moles de CO₂ producidos por mol de EG alimentado vs Temperatura para S/C entre 0 y 15, $\mu=0,1$ (a), $\mu=0,5$ (b), y $\mu=1$ (c).

3.4 Formación de carbón

En el proceso de reformado el oxígeno es usado para disminuir la deposición de carbón y mejorar el consumo energético del proceso global, Diaz (2012).

En los gráficos siguientes se muestran los moles de carbón producidos por mol de EG alimentado, en función de la temperatura y las cantidades de agua y oxígeno alimentadas. En la **Fig. 5** se puede observar que cuando μ es 0,1 los resultados son similares a los que se obtienen durante el reformado con vapor de agua, la formación de carbón queda inhibida a partir de $S/C=1,5$ para todo el rango de temperatura. Con el aumento de la cantidad de oxígeno al sistema, los moles de carbón producidos quedan inhibidos a partir de $S/C=1$ para $\mu=0,5$ y en el caso extremo donde $\mu = 1$ la formación de carbón es despreciable a partir de $S/C=0,5$.

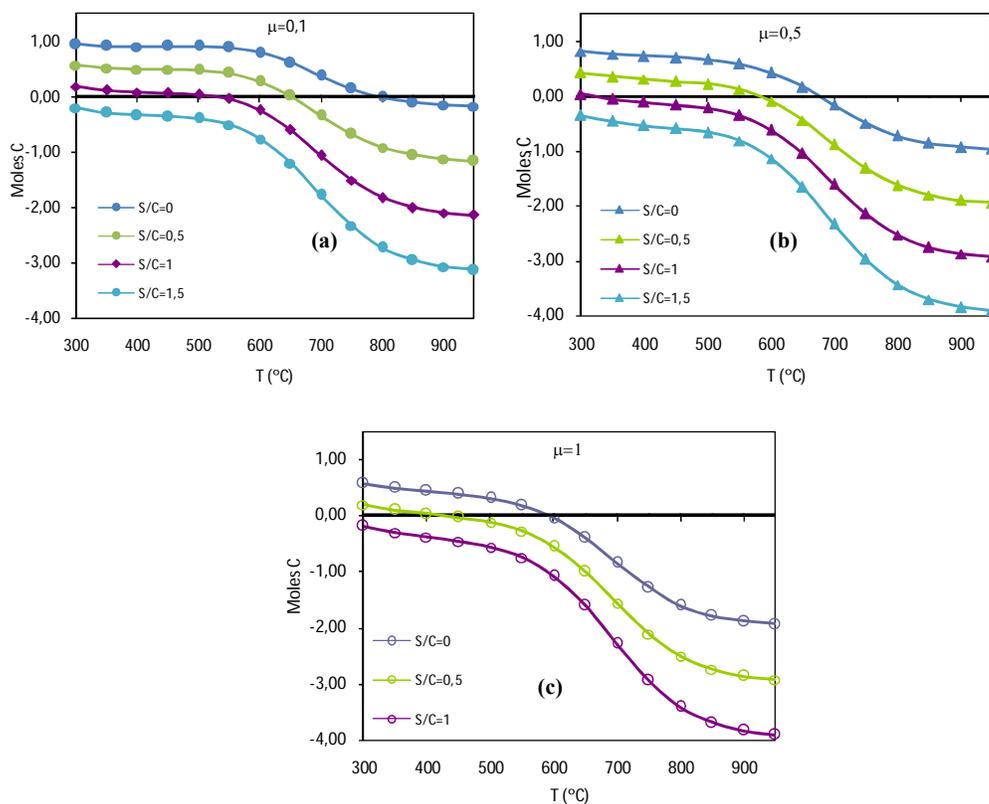


Fig. 5. Moles de C producidos por mol de EG alimentado vs Temperatura para S/C entre 0 y 15, $\mu=0,1$ (a), $\mu=0,5$ (b), y $\mu=1$ (c).

La ocurrencia de valores negativos en el grado de avance de la reacción de formación de carbón, surge de una limitación del modelo utilizado donde el valor de la actividad esta fijo en 1 independientemente de la cantidad de sólido presente, Dieuzeide (2010). A su vez, los valores negativos pueden interpretarse también como la posibilidad de consumo o remoción del carbón depositado sobre el catalizador. En ausencia de carbón en el sistema, este modelo, sólo es válido mientras el avance de la reacción de formación de carbón sea mayor e igual a cero.

A medida que aumentan la cantidad de oxígeno y de vapor, las zonas de formación de carbón quedan limitadas a menores temperaturas y menores relaciones S/C. En la **Fig. 6** se detallan las zonas termodinámicamente favorables para la formación de C en función de la temperatura de reacción y de la relación S/C para distintos valores de μ .

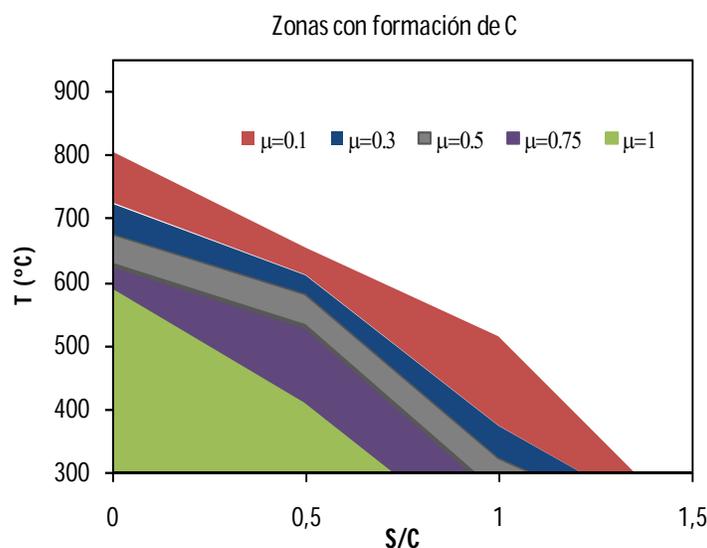


Fig. 6. Zonas termodinámicamente favorables para la formación de carbón en función de temperatura vs S/C para $\mu=0,1$, $\mu=0,3$, $\mu=0,5$, $\mu=0,75$ y $\mu=1$.

La consideración de la formación de carbón en el modelo termodinámico afecta la composición del equilibrio. La producción de hidrógeno es mayor mientras que las producciones de metano, monóxido y dióxido de carbono disminuyen.

En la **Fig.7** se muestran los resultados de producción de H_2 y carbón para la condición $\mu=0,3$ (condición cercana al valor correspondiente al reformado autotérmico) comparando los procesos de reformado con vapor y reformado oxidativo. Solamente se tienen en cuenta los avances molares positivos de la reacción de Boudouard, por este motivo solo se muestran los resultados correspondientes a $S/C=0$ y 1 , ya que para valores mayores a $1,5$, la formación de carbón está inhibida en ambos procesos.

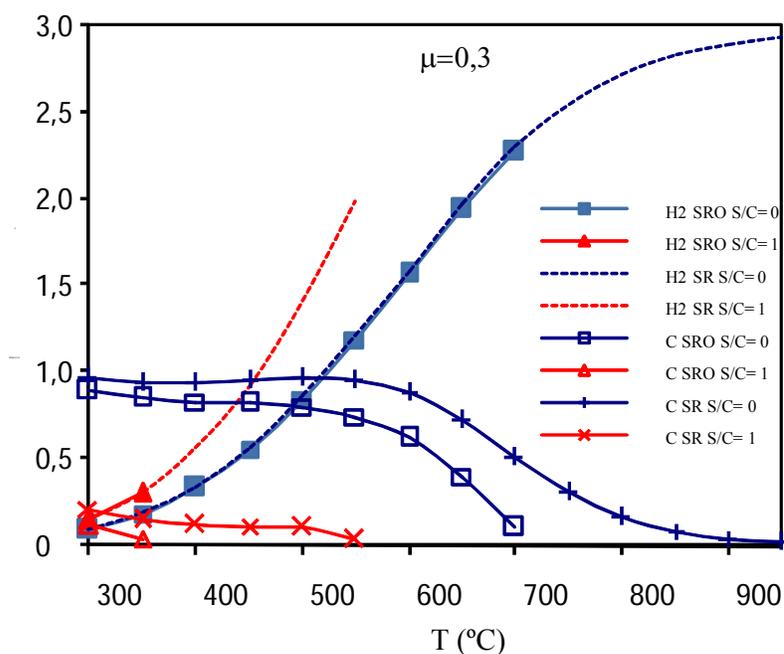


Fig. 7. Moles de H_2 y C producidos por mol de EG alimentado vs temperatura para $S/C=0$ y $S/C=1$, $\mu=0,3$. SRO (reformado con vapor oxidativo), SR (reformado con vapor).

Las líneas correspondientes a la producción de H_2 para las condiciones $S/C=0$ en SRO y $S/C=1$ en SR se cortan a los 700°C y 550°C respectivamente (**Fig.7**) debido a que a partir de esas temperaturas los avances molares de la reacción de Boudouard toman valores negativos (**Fig.5**).

De los resultados se puede observar que la producción de H_2 obtenida en estas condiciones es muy similar para ambos procesos (en la **Fig.7** las curvas se superponen). En cambio, si bien la formación de carbón esta inhibida a partir de $S/C=1,5$ para todo el rango de temperaturas, en el proceso de SRO la producción de carbón es menor que en SR en las mismas condiciones de temperatura y vapor alimentado.

Los resultados muestran que para $S/C=0$ la formación de carbón en SR se inhibe termodinámicamente a temperaturas superiores a $950^\circ C$, mientras que en SRO queda inhibida a partir de los $700^\circ C$. En la condición de $S/C=1$ esto ocurre a partir de los $550^\circ C$ en SR y a partir de los $350^\circ C$ en SRO. Esto significa que para una misma relación S/C es posible inhibir la producción de carbón a menores temperaturas con el proceso SRO.

Como se dijo previamente, la desventaja del agregado de O_2 es la disminución en la producción de H_2 en comparación al proceso de reformado con vapor, sin embargo para la condición $\mu=0,3$ que es cercana a la condición autotérmica ($\Delta H \approx 0$), la producción de H_2 obtenida es similar a la obtenida en el proceso de reformado con vapor, con las ventajas adicionales de la disminución en la formación de carbón y del consumo de energía requerido para el proceso.

4. Conclusiones

El proceso SRO es una buena posibilidad para la reducción del contenido de CO en el efluente del proceso de reformado de etilenglicol.

Estos resultados permiten mostrar que en el rango estudiado de las variables temperatura, μ y relación S/C , varía significativamente la producción de H_2 y el consumo de energía.

Los resultados del estudio termodinámico indican que una relación de μ (O_2/EG) entre 0,2-0,3 (próxima a la autotermia) y relación $S/C > 1,5$, resultan ser condiciones favorables para el proceso de SRO de EG a temperaturas mayores a $500^\circ C$. El agregado de oxígeno inhibe y limita las zonas de formación de carbón a menor temperatura y relación S/C .

5. Reconocimientos

Agradecemos la financiación recibida de: ANPCyT PICT N°1962, Proyecto I175 UNLP y CONICET PIP 542.

6. Referencias

Jichao, Li., Hao, Yu., Guangxing, Yang., Feng, Peng., Donglai, Xie., Hongjuan, Wang., Jian, Yang. (2011). *Energy Fuels* 25 2643-2650.

Huber, G., Corma, A. (2007). *Angew Chem Int Ed* 46:7184.

Kandoi, S., Greeley, J., Simonetti, D., Shabaker, J., Dumesic, J., Mavrikakis, M. (2011). *J Phys Chem C* 115:961-71.

Davda, R., Shabaker, J., Huber, G., Cortright, R., Dumesic, J. (2003) *Applied Catalysis B: Environmental* 43:13-26.

Shabaker, J., Davda, R., Huber, G., Cortright, R., Dumesic, J. (2003). *Journal of Catalysis* 215:344-52.

Liu, J., Sun, B., Hu, J., Pei, Y., Li, H., Qiao, M. (2010). *J. of Catalysis* 274: 287-95.

Huber, G., Shabaker, J., Evans, S., Dumesic, J. (2006). *Applied Catalysis B: Environmental* 62:226-35.

Skoplyak, O., Barteau, M., Chen, J. (2006). *J. Phys Chem B* 110:1686-94.

Law, H., Kung, M., Kung, H. (2007). *Ind Eng Chem Res* 46:5936-9.

Luo, N., Cao, F., Zhao, X., Xiao, T., Fang, D. (2007). *Fuel* 86:1727-36.

Hagh, B. (2004). *Journal of Power Sources* 130: 85-94.

Díaz F., Gracia, F. (2012). *International Journal of Hydrogen Energy* 37 14820-14830.

Yaws, Car. *Chemical properties handbook. Mc Graw-Hill Book Co; 1999. p. 4.*

Ekaterini, Ch., Lemonidou, A. (2007). *Int. Journal of Hydrogen Energy* 32 212-223.

Dieuzeide, L., Amadeo, N. (2010). *Chem. Eng. Technol.* 33, N° 1, 89-96.