

**Producción de hidrógeno a través del reformado de etanol a baja temperatura y baja deposición de carbón usando catalizadores de Rh soportados sobre perovskitas**

Hernández Martínez, Asiel; [asielhernandezmartinez@gmail.com](mailto:asielhernandezmartinez@gmail.com) ; Agüero, Fabiola N.;

[fnaguero@unsl.edu.ar](mailto:fnaguero@unsl.edu.ar); Cadús, Luis E.; [lcadus@unsl.edu.ar](mailto:lcadus@unsl.edu.ar)

Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis (UNSL)/Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), San Luis, Argentina.

### Resumen

En este trabajo se prepararon catalizadores de Rh (0.1, 0.3, y 0.5%) soportados sobre una base tipo perovskita ( $\text{LaAlO}_3$ ) y se analizó la influencia de la introducción de Ca en la estructura y la variación de los porcentajes de la fase activa, en el comportamiento catalítico en la reacción de reformado de etanol a baja temperatura y la deposición de carbón después del proceso. A través del análisis de DRX se determinó que la estructura obtenida era la perovskita deseada en todos los casos. Mediante RTP se evidenció que los catalizadores mostraron dos señales de reducción alrededor de 350 y 750 °C. A partir de esto resultados se determinaron las fases presentes en los catalizadores y las condiciones de reducción previa al ensayo catalítico. El catalizador Rh/ $\text{LaAlO}_3$  0.3% presentó el mejor rendimiento de hidrógeno, 78.5%, resultado comparable con el encontrado en la literatura. Precisamente es este grupo de catalizadores los que acumularon menos carbón en la superficie (1 %) mientras que con la introducción de Ca en la estructura la deposición de carbono aumenta a 2.7 %. Aun así, esta deposición de carbono sigue siendo un mejor resultado que el encontrado en la literatura.

**Palabras clave:** Reformado, catálisis, hidrógeno, perovskita, carbón.

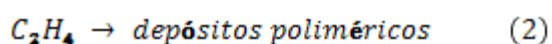
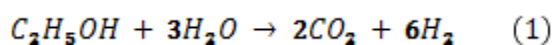
### Introducción

La demanda energética mundial se ve cubierta en más de un 80% por combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural (Dudley, 2017). Esta dependencia tiene importantes repercusiones, fundamentalmente

medioambientales. Su combustión constituye la principal causa de la emisión de gases de efecto invernadero. Esto hace que se apunte de forma insistente a preparar una transición controlada hacia una nueva forma de producción y consumo energético que sea limpia,

segura y fiable (Sengodan et al., 2018; Tolga Balta, Dincer, & Hepbasli, 2009).

Si bien el reformado, ya sea por vía húmeda o seca, no es un método nuevo para obtener hidrógeno, en la actualidad continúan reportando investigaciones relacionadas con este tema (Stefano Cimino, Lisi, & Mancino, 2017; Stoyanovskii et al., 2017; Zhao, Wei, Huang, & YuanLiu, 2016). La novedad radica en diseñar un catalizador que permita un alto rendimiento y selectividad al hidrógeno, favoreciendo la reacción en la cual se produce (Ecuación 1), minimizando la producción de otras especies como metano, dióxido y monóxido de carbono que pueden afectar su desempeño por la formación de diferentes alótropos de carbono a través de los intermediarios (Ecuación 2) (Sharma, Kumar, Prasad, & Upadhyay, 2017). Por otro lado, en cuanto a eficiencia energética, se busca llevar el proceso de forma viable a la menor temperatura posible.



Los óxidos tipo perovskita con fórmula general  $ABO_3$  son un material prometedor como soporte de catalizadores para el reformado de etanol. Estos óxidos mixtos tienen la capacidad de producir una alta dispersión de las partículas metálicas después de la reducción, lo cual inhibe la

formación de carbón (Valderrama et al., 2005). Las Perovskitas también muestran una gran movilidad de oxígeno, lo cual puede ser beneficioso para remover el carbón que se deposita (de Lima et al., 2009).

Catalizadores tipo perovskita conformados a base de metales como el níquel y lantano han sido estudiados sobre diferentes soportes y con la introducción de otros metales en la estructura, para evitar mayormente el sinterizado, obteniendo resultados alentadores pero aun con acumulación elevada de carbón lo cual influye negativamente en el rendimiento (Shao, Zeng, & Li, 2017; Yang, Noh, Hong, & Moon, 2017).

Metales preciosos como el rodio, rutenio y platino se siguen estudiando en técnicas de reformado debido a la alta actividad catalítica que presenta y también por ser poco propensos a la formación de carbón (Zarei Senseni, Rezaei, & Meshkani, 2017).

### Objetivos

Este trabajo se propone estudiar el uso de catalizadores basados en Rh soportado sobre estructuras tipo perovskitas y analizar el efecto del soporte y la carga de Rh en la actividad catalítica y en la formación de fibras de carbono en la reacción de reformado de etanol.

### Materiales y Métodos

#### Síntesis

Se disolvieron en la menor cantidad de agua los precursores en forma de nitratos

(La, Ca y Al) y se llevaron al rotavapor a 65 °C hasta formar un gel. Este se dejó en estufa de vacío hasta obtener una esponja que quedó a 100 °C toda la noche. Luego fue calcinado por 24h a 800 °C con una rampa de calentamiento de 2.5 °C/min. El rodio se impregnó por el método de humedad incipiente disolviendo nitrato de rodio y agregándolo homogéneamente al soporte calcinado. Luego fue secado en estufa de vacío por 6h a 80 °C y a continuación toda la noche sin vacío a 100 °C. Posteriormente las muestras fueron calcinadas para obtener los óxidos correspondientes.

**Tabla 1. (Catalizadores sintetizados)**

| LaAlO <sub>3</sub>          | La <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> AlO <sub>3</sub>           |
|-----------------------------|--|
| Rh/LaAlO <sub>3</sub> 0.1 % | Rh/ La <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> AlO <sub>3</sub> 0.1 % |
| Rh/LaAlO <sub>3</sub> 0.3 % | Rh/ La <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> AlO <sub>3</sub> 0.3%  |
| Rh/LaAlO <sub>3</sub> 0.5 % | Rh/ La <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> AlO <sub>3</sub> 0.5%  |

Los reactivos empleados fueron de la firma Sigma-Aldrich.

#### Análisis termogravimétrico

El análisis de termogravimetría se realizó en termobalanza Shimadzu DTG-60 usando 10 mg de la muestra a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 900 °C en atmósfera de aire a un flujo de 50 mL/min.

#### Difracción de rayos X (DRX)

las medidas se realizaron en el rango de 2θ (10°-80°) por pasos de 0.05°/min empleando radiación Kα de cobre con filtro de níquel (λ=0.15418 nm). El difractómetro empleado fue un Rigaku modelo Ultima IV.

Reducción a temperatura programada (RTP)

El análisis se realizó en un reactor tubular de cuarzo con detección de conductividad térmica (TCD). La mezcla reductora fue de 5 % de hidrógeno en nitrógeno con un flujo de 30 mL/min. La temperatura llegó hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min.

#### Superficie específica

La superficie específica se determinó por el método BET empleando isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un sortómetro Micromeritics Gemini V.

#### Ensayo catalítico

El ensayo catalítico se llevó a cabo a presión atmosférica, en reactores de cuarzo de lecho fijo, en los cuales se depositaron 50 mg de catalizador disueltos en 1 g de cuarzo molido, ambos en un rango de tamaño entre 35-50 μm. El reactor fue colocado en el sistema dentro de un horno con control de temperatura. Las muestras se redujeron a 400 °C, con 50 mL/min de la mezcla reductora de 5 % H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> por 1h y luego se limpió el sistema con He por 30 min al mismo flujo. Los reactivos están compuestos por una mezcla de etanol:agua (5:1 molar) con un flujo de 0,05 mL/min en corriente de He. La temperatura a la cual se realizó el reformado fue de 500 °C. La composición a la salida del reactor y en reactivos se analizaron con un cromatógrafo de gases Buck Scientific

y un Shimadzu GC 9A. La conversión de etanol se obtuvo por la siguiente ecuación:

$$\%Conv EtOH = \frac{(X_i - X_j)}{X_i} \times 100 \quad (3)$$

Donde  $X_i$  es cantidad de sustancia de etanol inyectado al sistema y  $X_j$  el etanol sin convertir que sale del reactor después de la catálisis.

La selectividad de los principales productos ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  y  $CO$ ) se obtiene según:

$$S_i = \frac{n_i}{n_j} \times 100 \quad (4)$$

Donde  $n_i$  es la cantidad de sustancia obtenida de cada compuesto y  $n_j$  es la cantidad de sustancia de todos los compuestos obtenidos en la reacción.

#### Microscopía electrónica

Para analizar las muestras sólidas después del reformado se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca LEO 1450VP (presión variable) acoplado a un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) Génesis 2000 que nos permitió visualizar la superficie del sólido y hacer un análisis elemental en diferentes regiones.

### Resultados y Discusión

La síntesis de los soportes se llevó a cabo por el método del citrato, el cual es reconocido por brindar materiales de alta pureza debido a que el gel precursor tiene una elevada homogeneidad (Cifà et al., 2003).

Luego de la síntesis, se realizó el análisis de termogravimetría para determinar a qué temperatura el soporte perdía el contenido orgánico y el agua, y así determinar la temperatura de calcinación máxima y las rampas adecuadas para obtener el compuesto deseado. El perfil termográfico del soporte  $LaAlO_3$  es representativo de los usados en este trabajo y similar a los obtenidos en la literatura, mostrando una pérdida de masa abrupta entre 150 y 450 °C y otra más suavizada entre 450 y 800 °C.

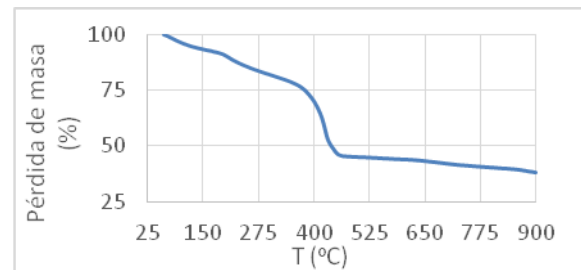


Figura 1. Termograma de  $LaAlO_3$

Debido a esto se decidió programar una calcinación en dos etapas, de forma tal que permita la adecuada pérdida de masa y obtención de la estructura deseada con un buen grado de cristalinidad que fue corroborado por la DRX.

La obtención de un catalizador estable para la reacción en estudio solo es posible con el uso de sólidos de alta pureza (Agüero et al., 2015). Por esto, las muestras del soporte fueron analizadas por difracción de rayos X para determinar si la estructura obtenida era la deseada y tenía buena cristalinidad y no presentaba impurezas en elevadas concentraciones. En el análisis realizado se obtuvo que las

líneas de difracción correspondientes a los soportes sintetizados coinciden con las de la ficha [96-900-7996] (figura 2) correspondiente a la perovskita  $\text{LaAlO}_3$  como se esperaba.

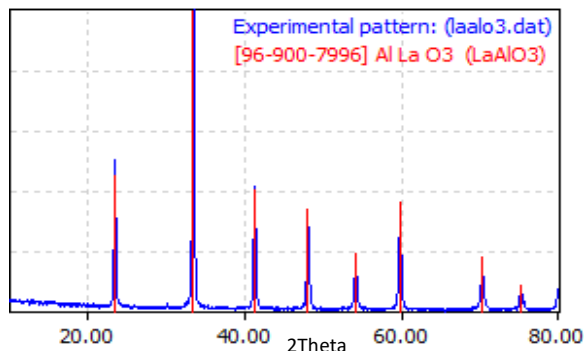


Figura 2: Comparación del patrón experimental con una base de datos.

No se observaron diferencias en los difractogramas para los casos del soporte modificado con Ca o la impregnación con Rh debido a las bajas concentraciones presentes en la muestra. El patrón se mantuvo similar en cada catalizador como puede observarse en la figura 3.

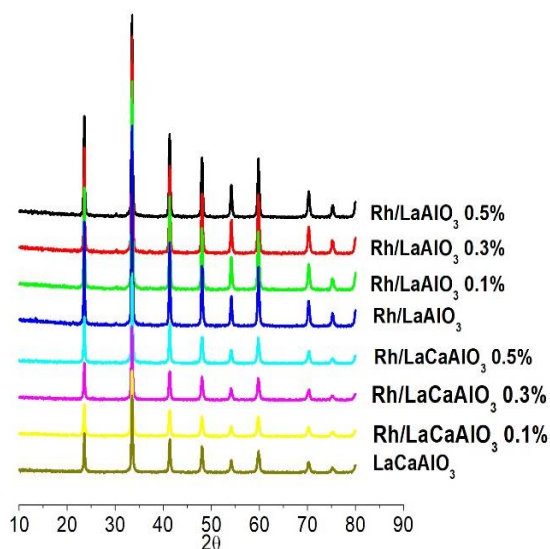


Figura 3. Difractograma del catalizador de Rh con soporte de  $\text{LaCaAlO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$ .

Todas las muestras mostraron buena cristalinidad. Las líneas de difracción correspondientes a las fases segregadas de lantano, aluminio, calcio o rodio no pudieron detectarse por tanto la pureza sería alta. La cristalinidad no se modificó con la sustitución parcial de lantano por calcio.

Luego de evaluada la cristalinidad y pureza de los catalizadores se llevó a cabo el análisis de RTP para obtener información sobre las fases presentes en la superficie del catalizador y su interacción con el soporte. Este análisis también permite definir las condiciones de reducción del catalizador antes del ensayo catalítico. En los perfiles de reducción se observan dos señales de reducción para todos los materiales excepto para  $\text{Rh/LaCaAlO}_3$  (0.1 y 0.3%) que muestran solo la señal de la primera reducción (Figura 3.). La primera señal por debajo de los 400 °C indica una reducción de especies  $\text{RhO}_x$  caracterizadas por tener una interacción débil con el soporte (Stefano Cimino et al., 2017). Para los casos de los catalizadores con mayor contenido de rodio,  $\text{Rh/LaAlO}_3$  0.5% y  $\text{Rh/LaCaAlO}_3$  0.5% aparecen dos picos o un hombro como contribución al pico principal. Esto ha sido atribuido a la formación de  $\text{LaRhO}_3$  (Ismagilov et al., 2013). Se ha reportado que el aumento de la cantidad de lantano en el soporte provoca que la reducción ocurra a mayor temperatura (Osorio-Vargas, Campos, Navarro, Fierro, & Reyes, 2015). En este



caso la temperatura de reducción es mayor a los citados anteriormente y se puede decir que es debido a la interacción del Rh con el La del soporte más la contribución de los cationes que ocupan los otros sitios de la perovskita (Al, Ca). La otra señal por encima de los 700 °C es asociada a especies con interacciones más fuertes con el soporte (S. Cimino, Mancino, & Lisi, 2013).

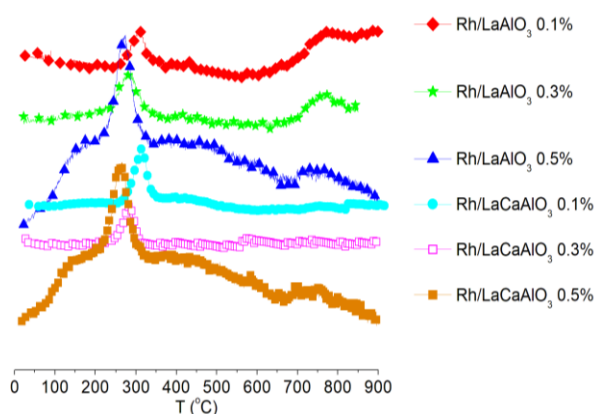


Figura 4. Perfil de RTP de Rh sobre ambos soportes (LaCaAlO<sub>3</sub> y LaCaAlO<sub>3</sub>).

Para evaluar la influencia de la superficie específica en el rendimiento catalítico se realizó un análisis por el método BET. En la figura 5 se muestran las isoterms de adsorción-desorción de cada uno de los soportes estudiados.

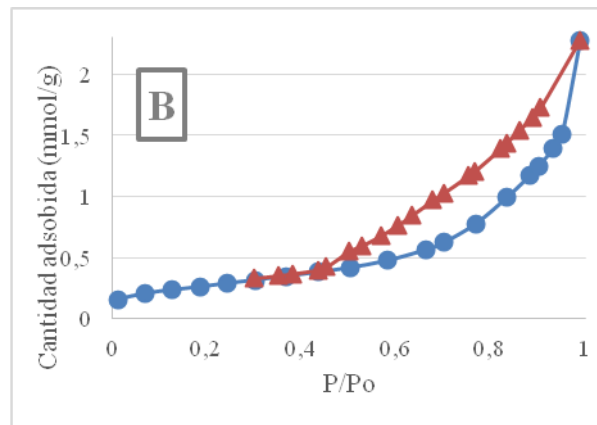
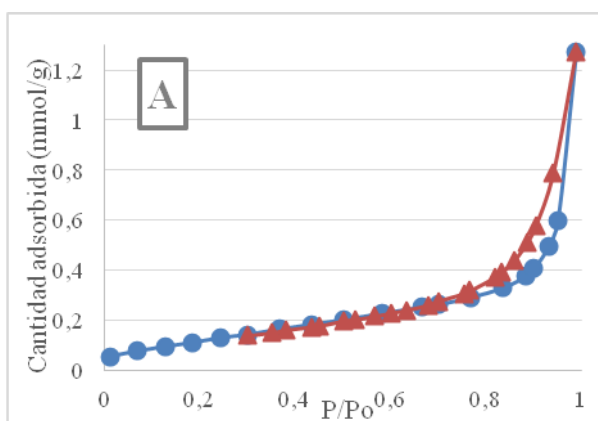


Figura 5: Isoterms de adsorción-desorción de los soportes estudiados (A: LaAlO<sub>3</sub> y B: LaCaAlO<sub>3</sub>).

Luego de la impregnación varía ligeramente la superficie específica pero la forma de la isoterma se mantiene igual, es por esto que solo se muestran las del soporte. De las histéresis tipo H3 que presentan las isoterms de adsorción-desorción se infiere que estos materiales son mesoporosos y se evidencia que existe más adsorción en el soporte sustituido con Ca. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC las isoterms son de tipo 3 en la región de bajas presiones y tipo 5 a altas presiones. Como se observa en la tabla 2 la introducción de calcio en la estructura provoca un aumento en el área superficial, aunque, luego de la impregnación disminuye ligeramente el área superficial, como era de esperarse, por el posible taponamiento en los poros durante el proceso de impregnación del rodio, aunque es más marcada en los catalizadores que no contienen calcio, en los cuales esta disminución es mayor.

Tabla 2. Superficie específica por el método BET

| Catalizador                   | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| LaAlO <sub>3</sub>            | 10.11                                |
| Rh/LaAlO <sub>3</sub> 0.1 %   | 7.42                                 |
| Rh/LaAlO <sub>3</sub> 0.3 %   | 7.16                                 |
| Rh/LaAlO <sub>3</sub> 0.5 %   | 11.74                                |
| LaCaAlO <sub>3</sub>          | 21.82                                |
| Rh/LaCaAlO <sub>3</sub> 0.1 % | 17.05                                |
| Rh/LaCaAlO <sub>3</sub> 0.3 % | 21.78                                |
| Rh/LaCaAlO <sub>3</sub> 0.5 % | 21.62                                |

Las diferencias obtenidas en el proceso de caracterización de los catalizadores pueden afectar positiva o negativamente el rendimiento de los catalizadores en la producción de hidrógeno.

En la figura 4 se presenta los valores promedio de los rendimientos de los catalizadores y la selectividad a distintos productos de reacción, como promedio de reacciones de reformado de etanol en vapor de agua durante 6 h. En todos los casos se alcanzó una conversión completa de etanol. Se logró detectar durante la reacción CO<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub> tomando valores de selectividad en todos los casos inferiores al 20 %. La presencia de acetaldehído, etano y etileno, que son los precursores más comunes de la formación de carbón, no fueron detectados. El rendimiento de forma general supera el 50 %, pero para los catalizadores con soporte LaAlO<sub>3</sub> se alcanza la región de 70 %. Con este soporte en todos los porcentajes de carga de Rh se supera el rendimiento de

aquellos que contienen calcio en la estructura. El mejor resultado se obtuvo con Rh/LaAlO<sub>3</sub> 0.3% alcanzando un 78.5 % y los valores más bajos de CO, CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>.

El catalizador más activo es el que presenta menor área superficial lo que indica que la superficie específica no influye la actividad catalítica y que seguramente el rendimiento catalítico tiene relación con el tipo de sitio de Rh generado sobre la superficie que será necesario seguir estudiando con técnicas como quimisorción de H<sub>2</sub>, XPS, DTP O<sub>2</sub>, etc, para completar este estudio en curso.

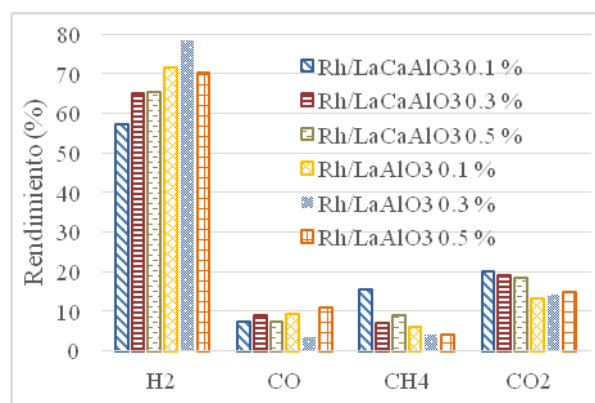


Figura 6. Rendimiento de los catalizadores en estudio.

En la figura 7 se presentan los termogramas de los catalizadores después del reformado de etanol. A partir de los 300 °C se observa una pérdida de peso asociada a carbón monoatómico (Großmann, Dellermann, Dillig, & Karl, 2017) la que aparece a partir de los 450 °C son ligeramente más difíciles de combustionar debido a la organización tipo filamentos que presentan y por encima de 600 °C la composición es gráfica (Großmann et al., 2017).

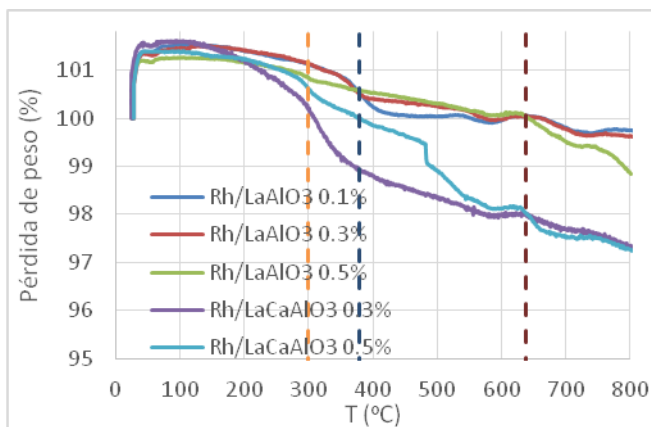


Figura 7. Análisis termogravimétrico de los catalizadores después del reformado.

Esta pérdida de masa está asociada al carbón depositado e impurezas de la reacción que pudieran quedar luego de la catálisis. Para los catalizadores soportados sobre  $\text{LaAlO}_3$  la pérdida de peso es de alrededor de 1 % y para los soportes de  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{AlO}_3$  esta pérdida aumenta a 2.7 %. Esta acumulación es relativamente baja comparando con el 7 % obtenido por Chen (Chen et al., 2018).

A continuación, se muestran las imágenes tomadas mediante microscopia electrónica de barrido luego de ser usados en reacción.

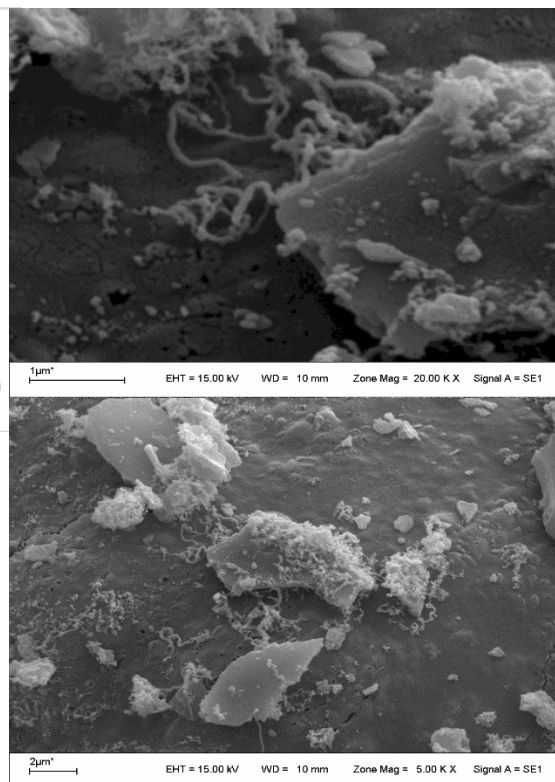
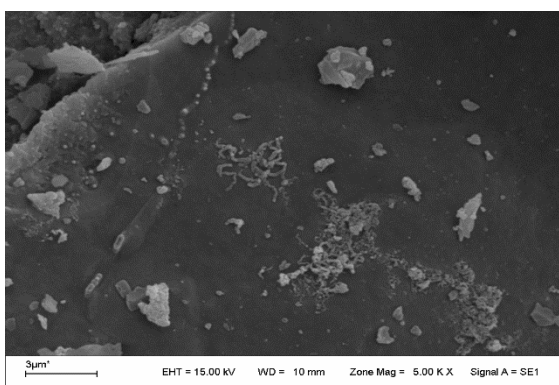


Figura 7. Imágenes tomadas mediante microscopia electrónica de barrido.

Se puede observar que las fibras de carbono son aisladas y no presentan grandes acumulaciones.

### Conclusiones

En el presente trabajo se logró sintetizar un paquete de catalizadores de Rh, con diferente carga, sobre una estructura tipo perovskita de alta pureza de  $\text{LaAlO}_3$  la cual se modificó con la introducción de calcio ( $\text{LaCaAlO}_3$ ). Esto hizo que aumentara el área superficial como se esperaba. El ensayo catalítico arrojó que el rendimiento no está relacionado con esta variable. El ensayo se llevó a cabo a baja temperatura relativamente. Todos los catalizadores mostraron conversión completa de la mezcla etanol/agua. El catalizador que mejor rendimiento tuvo fue



Rh/LaAlO<sub>3</sub> 0.3 %, alcanzando un 78.5 % y la producción más baja de los productos no deseados. Para la serie con el soporte LaAlO<sub>3</sub> se obtuvo la menor acumulación de carbón (1 %) aunque comparando con la literatura para el soporte La<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>AlO<sub>3</sub> la acumulación también fue baja (2.7 %).

## Bibliografía

Agüero, F. N., Morales, M. R., Larrégola, S., Izurieta, E. M., Lopez, E., & Cadús, L. E. (2015). La<sub>1-x</sub>CaxAl<sub>1-y</sub>NiyO<sub>3</sub> perovskites used as precursors of nickel based catalysts for ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(45), 15510-15520. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.051>

Chen, M., Wang, Y., Yang, Z., Liang, T., Liu, S., Zhou, Z., & Li, X. (2018). Effect of Mg-modified mesoporous Ni/Attapulgite catalysts on catalytic performance and resistance to carbon deposition for ethanol steam reforming. *Fuel*, 220, 32-46. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.013>

Cifà, F., Dinka, P., Viparelli, P., Lancione, S., Benedetti, G., Villa, P. L., . . . Nanni, P. (2003). Catalysts based on BaZrO<sub>3</sub> with different elements incorporated in the structure I: BaZr(1-x)PdxO<sub>3</sub> systems for total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 46(3), 463-471. doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00272-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00272-8)

Cimino, S., Lisi, L., & Mancino, G. (2017). Effect of phosphorous addition to Rh-supported catalysts for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(37), 23587-23598.

Cimino, S., Mancino, G., & Lisi, L. (2013). Sulphur tolerance of a P-doped Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during the partial oxidation of methane to syngas. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139, 342-352. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.02.039>

de Lima, S. M., da Silva, A. M., da Costa, L. O. O., Graham, U. M., Jacobs, G., Davis, B. H., . . . Noronha, F. B. (2009). Study of catalyst deactivation and reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Catalysis*, 268(2), 268-281. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.09.025>

Dudley, B. (2017). *BP Statistical Review of World Energy June 2017*. Retrieved from <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/primary-energy.html>:

Großmann, K., Dellermann, T., Dillig, M., & Karl, J. (2017). Coking behavior of nickel and a rhodium based catalyst used in steam reforming for power-to-gas applications. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 11150-11158.

Ismagilov, I. Z., Matus, E. V., Kuznetsov, V. V., Mota, N., Navarro, R. M., Kerzhentsev, M. A., . . . Fierro, J. L. G. (2013). Nanoscale control during synthesis of Me/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Me/CexGd<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> and Me/CexZr<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub> (Me=Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane. *Catalysis Today*, 210, 10-18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.007>

Osorio-Vargas, P., Campos, C. H., Navarro, R. M., Fierro, J. L. G., & Reyes, P. (2015). Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted with CeO<sub>2</sub> for ethanol steam reforming reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407(Supplement C), 169-181. doi:<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.06.031>

Sengodan, S., Lan, R., Humphreys, J., Du, D., Xu, W., Wang, H., & Tao, S. (2018). Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 761-780. doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.071>

Shao, J., Zeng, G., & Li, Y. (2017). Effect of Zn substitution to a LaNiO<sub>3</sub> perovskite structured catalyst in ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(27), 17362-17375. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.066>

Sharma, Y. C., Kumar, A., Prasad, R., & Upadhyay, S. N. (2017). Ethanol steam reforming for hydrogen production: Latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 89-103.

Stoyanovskii, V. O., Vedyagin, A. A., Volodin, A. M., Kenzhin, R. M., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., & Mishakov, I. V. (2017). Peculiarity of Rh bulk diffusion in La-doped alumina and its impact on CO oxidation over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*, 97, 18-22.

Tolga Balta, M., Dincer, I., & Hepbasli, A. (2009). Thermodynamic assessment of geothermal energy use in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(7), 2925-2939. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.087>

Valderrama, G., Goldwasser, M. R., Navarro, C. U. d., Tatibouët, J. M., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C., & Martínez, F. (2005). Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides. *Catalysis Today*, 107-108, 785-791. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.010>

Yang, E.-h., Noh, Y. S., Hong, G. H., & Moon, D. J. (2017). Combined steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane over La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite oxides. *Catalysis Today*.

Zarei Senseni, A., Rezaei, M., & Meshkani, F. (2017). Glycerol steam reforming over noble metal nanocatalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 123, 360-366. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.020>

Zhao, L., Wei, Y., Huang, Y., & Yuan Liu. (2016). La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> catalyst for ethanol steam reforming—The effect of K-doping. *Catalysis Today*, 259, 430-437.

### Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo fue posible gracias al soporte financiero del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (ANPCyT) y la Universidad Nacional de San Luis, San Luis, Argentina.