



## Catalizadores de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por Combustión de Matriz de Urea espontánea y controlada para producir H<sub>2</sub> por APR de Glicerol

Hugo J. Alessio<sup>1</sup>, Karim Sapag<sup>2</sup>, Raúl A. Comelli<sup>1</sup>, Javier M. Grau<sup>1\*</sup>

1. Instituto de Investigación en Catálisis y Petroquímica José M. Parera – CCT CONICET Santa Fe, Col. Ruta Nac. N° 168 Km 0 – Paraje El Pozo, Santa Fe (3000), Santa Fe, Argentina.
2. Laboratorio de Sólidos Porosos (LABSOP) – INFAP – CONICET, Universidad Nacional de San Luis, Av. Ejército de los Andes 950, San Luis (5700), San Luis, Argentina.

\*E-mail: [jgrau@fiq.unl.edu.ar](mailto:jgrau@fiq.unl.edu.ar)

### PALABRAS CLAVES

Hidrógeno  
Síntesis Ni-Co  
CCMU  
APR Glicerol

### RESUMEN

Se busca mejorar la interacción y dispersión de Ni/Co en catalizadores soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> controlando la temperatura en la preparación por el método de combustión de matriz de urea (CCMU). Las muestras resultantes se utilizan para obtener H<sub>2</sub> por reformado en fase acuosa (APR) de glicerol. Nitratos de Ni y Co son co-impregnados con urea, secados y fijados por calentamiento a diferentes rampas de temperatura (R1, R5 y R10) para obtener 1,5% Ni y 4,5% Co. Las propiedades fisicoquímicas son caracterizadas por sortometría de N<sub>2</sub> y quimisorción de CO. Su comportamiento se analiza en APR de glicerol con 0,5 g de catalizador reducido a 500 °C. Se analiza producción y selectividad a H<sub>2</sub>, estabilidad en reacción y desactivación por coque, mediante oxidación a temperatura programada (TPO). El catalizador CCMU-R10 muestra un rendimiento a H<sub>2</sub> mejorado y mayor dispersión metálica respecto al mismo catalizador preparado por combustión espontánea, sin control de temperatura, CMU. Controlando la combustión de la urea se mejora la interacción Ni/Co incrementándose un 74% el rendimiento a H<sub>2</sub>, con igual selectividad a H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> y reduciendo un 21% el coque acumulado en igual período en APR de glicerol en las condiciones de reacción seleccionadas.

## Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts obtained by spontaneous and controlled Urea Matrix Combustion to produce H<sub>2</sub> by APR of Glycerol

### KEYWORDS

Hydrogen  
Ni-Co synthesis  
CCMU  
Glycerol APR

### ABSTRACT

The aim is to improve the interaction and dispersion of Ni/Co in catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by controlling the temperature in the preparation by the urea matrix combustion method (CCMU). The resulting samples are used to obtain H<sub>2</sub> by aqueous phase reforming (APR) of glycerol. Ni and Co nitrates are co-impregnated with urea, dried and fixed by heating with different temperature ramps (R1, R5 and R10) to obtain 1.5% Ni and 4.5% Co. The physicochemical properties are characterized by N<sub>2</sub> sortometry and CO chemisorption. Its behavior is analyzed in APR of glycerol with 0.5 g of catalyst reduced at 500 °C. Production and selectivity to H<sub>2</sub>, reaction stability and deactivation by coke are analyzed by temperature programmed oxidation (TPO). The CCMU-R10 catalyst shows improved H<sub>2</sub> performance and greater metallic dispersion compared to the same catalyst prepared by spontaneous combustion, without temperature control, CMU. Controlling the combustion of urea improves the Ni/Co interaction, increasing the yield to H<sub>2</sub> by 74%, with equal selectivity to H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and reducing the coke accumulated in the same period in APR of glycerol in the selected reaction conditions by 21%.

## 1. Introducción

En las últimas décadas la quema descontrolada de combustibles fósiles para el transporte o para producir energía eléctrica ha provocado graves daños medioambientales (calentamiento global del planeta, cambio climático, aumento de la temperatura en la tierra, etc.) debido al exceso de emisión de CO<sub>2</sub> de largo reciclo que tiene efecto invernadero, acumulándose en la atmósfera. Esta situación ha despertado alarmas a nivel internacional y se han vuelto a valorizar formas de generar energía más amigables con el planeta como lo es la proveniente de la utilización de biomasa vegetal como combustible que, si bien genera CO<sub>2</sub> su reciclo es corto generando más biomasa en el proceso de fotosíntesis.

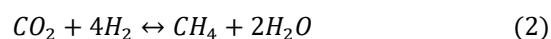
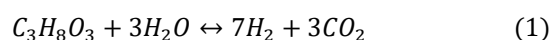
Una alternativa como fuente de generación de energía es el Hidrógeno (Brandon, N.P. et al., 2017). El H<sub>2</sub> tiene la potencialidad suficiente para reemplazar a los combustibles líquidos. Puede ser utilizado en el transporte para impulsar tanto vehículos eléctricos (equipados con celdas de combustible) como motores a combustión. Puede ser utilizado en la industria o en centrales termoeléctricas para producir electricidad y, además, se piensa también su uso a futuro en el sector residencial y comercial, para generar el calor reemplazando al gas natural. La gran ventaja de utilizar H<sub>2</sub> en todas estas aplicaciones es que su combustión solo libera agua a la atmósfera, es un combustible sin efecto contaminante para el planeta. La desventaja es su distribución y que el 96% del H<sub>2</sub> es producido actualmente a nivel mundial a partir de CH<sub>4</sub> o hidrocarburos fósiles, por lo que es necesario encontrar vías de producción de H<sub>2</sub> de bajo impacto y que sean competitivas con la obtención a partir de derivados del petróleo.

El objetivo actual entonces es desarrollar y perfeccionar técnicas capaces de generar H<sub>2</sub> a partir de materias primas que no tengan efecto sobre el cambio climático (Taipabu, M.I. et al., 2022). La biomasa residual o los subproductos de bajo valor de la agroindustria podrían ser una alternativa ya que pueden conseguir una reducción importante de la concentración de CO<sub>2</sub> por recirculación corta del Carbono disminuyendo el efecto invernadero. Estos materiales presentan una ventaja competitiva que es su bajo costo y una desventaja que es la logística de suministro a la biorefinaría. Dentro de los subproductos de biomasa de bajo valor se encuentra

el Glicerol (Fasolini, N. et al., 2019; Qureshi, F. et al., 2022), que se genera conjuntamente con los ésteres de ácidos grasos en la producción de biodiesel de primera generación.

La conversión catalítica de glicerol a H<sub>2</sub> por medio del Reformado en Fase Acuosa (APR) (Cortright, R.D. et al., 2002) es una propuesta muy interesante, tiene la ventaja de llevarse a cabo a temperatura moderadas (200-300°C) y presiones medias (20-40 bar), lo que conlleva un bajo consumo energético (Roslan, N.A. et al., 2020) y permite evitar la vaporización. La mayoría de los trabajos publicados sobre este tema utilizan catalizadores de metal noble con altas cargas metálicas para APR lo que encarece el procedimiento y le resta competitividad con otros procesos. La fase activa del catalizador a utilizar en APR es metálica (Pipitone, G. et al., 2022), pudiendo ser de base noble (Pt, Pd) o no noble (Ni). Si bien el Platino y el Paladio exhiben mayor actividad hidrogenante y mejores propiedades catalíticas, su elevado costo hace necesario buscar alternativas más económicas, reemplazándolos con metales de transición, como el níquel y el cobalto. Los metales no nobles como Ni o Co también se han utilizado en APR de glicerol (Luo, N. et al., 2010), pero presentan el problema de baja estabilidad de los sitios activos por sinterización o lixiviación metálica. En trabajos anteriores (Dosso, L.A. et al., 2015) hemos observado que la incorporación del metal por el método de Combustión de Matriz de Urea (CMU) genera imperfecciones e irregularidades en la superficie del soporte que mejoran el anclaje de los centros metálicos y disminuyen la velocidad de sinterización en reacción. Se busca en este caso mejorar el método antes mencionado modificando alguna variable operativa, como la velocidad de calentamiento, y de esta forma controlar la combustión (González-Cortés, S.L. et al., 2013).

Respecto a la reacción química, la Ec. 1 representa el proceso global del APR de glicerol, que incluye la descomposición del mismo más la reacción de desplazamiento de agua (Water Gas Shift). Simultáneamente, las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción favorecen la formación de metano (Ec. 2), producto indeseable que consume el H<sub>2</sub> generado por lo que debe evitarse.



El objetivo de este trabajo fue ajustar el método de síntesis de Combustión de Matriz de Urea (CMU), modificando y controlando la velocidad de calcinación (CCMU), para generar catalizadores de Ni-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más estables, con mayor dispersión de la fase activa, buscando así maximizar su rendimiento, la selectividad a H<sub>2</sub> y la estabilidad en el APR de glicerol.

## 2. Materiales y métodos

### *Síntesis de catalizadores*

Para la síntesis de los catalizadores se utilizaron soluciones acuosas de nitratos de Ni y Co (Sigma-Aldrich). En todos los casos se trabajó con una concentración adecuada para obtener una carga metálica de Ni + Co de 6% p/p con una relación Ni/Co de 1:3, valor que mantiene las propiedades del soporte, aumenta la producción de H<sub>2</sub> con mínima formación de CH<sub>4</sub> y coque (Dosso, L.A. et al., 2017). Las muestras se co-impregnaron con urea sobre un soporte comercial de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SASOL). Según datos proporcionados por el fabricante el soporte presenta las siguientes propiedades texturales: Volumen de poro (Vp) = 0,6 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y Superficie específica (Sg) = 210 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Previo a su uso el soporte fue calcinado a 873 K por 1 h y molido a un tamaño de 40-80 mesh. Una vez completada la carga de los precursores metálicos y la urea al soporte elegido, las muestras se secaron en estufa 24 h a 110 °C y luego fueron calcinadas en un reactor de cuarzo colocado dentro de un horno eléctrico con velocidad de calentamiento controlada (CCMU). Cada muestra fue calentada con rampas de 1, 5 y 10 °C.min<sup>-1</sup>, hasta alcanzar la temperatura de combustión de la urea y la formación de los óxidos metálicos. Esta combustión aumenta las irregularidades superficiales del soporte, mejora la interacción Ni/Co y su dispersión (CCMU) (González-Cortés, S.L. et al., 2013). A modo de comparación, una muestra fue preparada sin control de la rampa de calentamiento. Para ello se colocó la muestra seca en un horno a 600 °C y la combustión fue espontánea (CMU). Las muestras se identificaron de la siguiente manera: CMU, CCMU-R1, CCMU-R5 Y CCMU-R10, donde R indica la rampa de temperatura adoptada.

### *Caracterización físicoquímica de catalizadores frescos*

Las propiedades texturales de los materiales modificados previo a su utilización en reacción (frescos) se determinaron utilizando N<sub>2</sub> a -196 °C en un sortómetro Micromeritics ASAP 2100. Una masa

determinada de la muestra es previamente desgasada 12 h a 200 °C. A continuación, se realiza la adsorción/desorción de N<sub>2</sub>. La superficie específica fue calculada por el método BET (Brunauer, Emmett, & Teller, 1938), y el volumen total de poro fue calculado a partir de  $p/p^0 = 0,98$ , mediante la regla de Gurvich (Rouquerol, Rouquerol, & Sing, 1999).

La dispersión metálica se determinó por quimisorción de CO como molécula sonda (QCO) suponiendo una estequiometría de adsorción del CO sobre cada átomo de metal expuesto. La cuantificación se realizó utilizando 0,1 g de catalizador previamente reducido in situ 1 h a 500°C, enfriado a temperatura ambiente y purgado con N<sub>2</sub>. El material reducido recibió pulsos de un volumen conocido de una mezcla de CO/N<sub>2</sub> (5% v/v). Cuando la superficie metálica se satura, el CO no adsorbido atraviesa el lecho catalítico y luego es transformado en CH<sub>4</sub> sobre un catalizador de Ni en presencia de H<sub>2</sub> a 400 °C. De esta manera puede ser cuantificado por GC con un FID. El área de los picos de CH<sub>4</sub> adsorbidos determina la capacidad de quimisorción de CO de cada catalizador.

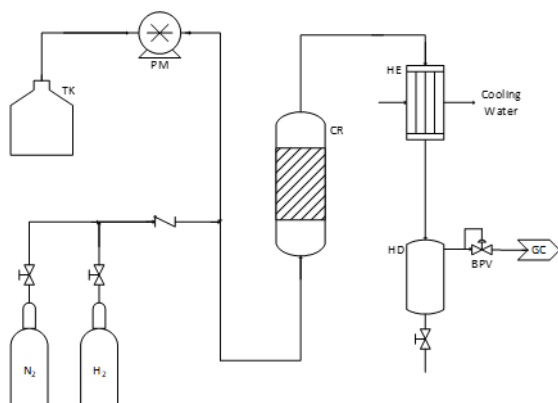
### *Evaluación catalítica*

El APR de glicerol se llevó a cabo en un reactor tubular de acero AISI 316L de lecho fijo, calefaccionado mediante un horno eléctrico (Figura 1). Los experimentos se realizaron siguiendo el procedimiento adoptado por (Wu, K. et al., 2022) con 0,5 g de catalizador reducido en H<sub>2</sub> 1 h a 500°C y purgado con N<sub>2</sub> el cual se utiliza para alcanzar la presión del sistema mediante una válvula "back pressure". La reacción se llevó a cabo a 225 °C, 22 bar, WHSV= 0,5 h<sup>-1</sup> (Gly) y un caudal de gases de salida de 3 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. La alimentación es una solución acuosa de glicerol (Gly) al 10% p/p que ingresa a un caudal de 0,02 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. Los reactivos ingresan a través de una bomba HPLC. A la salida del reactor los productos se condensan y se separan. Los gases se analizan en línea mediante un GC Shimadzu 8A, con un TCD usando una columna Shin Carbon Restek GC. Se realizaron experimentos de 400 min de duración, determinando rendimiento a H<sub>2</sub> (3), selectividad a H<sub>2</sub> (4) y selectividad a CH<sub>4</sub> (5) según (Wu, K. et al., 2022):

$$\text{Rendimiento } H_2 = \frac{H_2 \text{ experimental}}{H_2 \text{ teórico}} \times 100, \quad (3)$$

$$\text{Selec. } H_2 = \frac{2 \times H_2 \text{ experimental}}{\text{átomos H en gas}} \times 100, \quad (4)$$

$$\text{Selec. } CH_4 = \frac{CH_4 \text{ experimental}}{\text{átomos C en gas}} \times 100, \quad (5)$$



**Figura 1.** Representación del sistema de reacción continuo.

### Caracterización fisicoquímica de catalizadores usados

Para analizar el grado de desactivación por coque de los catalizadores utilizados en reacción (usados) se realizó una oxidación a temperatura programada (TPO) a los catalizadores descargados del reactor previamente secados en estufa 12 h a 110°C. Se cargaron 0,05 g del catalizador usado en un reactor de cuarzo y se hace circular una mezcla de O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> al 2% v/v a razón de 30 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>. La temperatura del reactor se eleva 10 °C.min<sup>-1</sup> desde temperatura ambiente hasta llegar a 700°C. En presencia de O<sub>2</sub> y a la temperatura de quemado el coque forma CO y CO<sub>2</sub>, gases de combustión que luego son enviados a un metanador, en donde son hidrogenados en presencia de H<sub>2</sub> y un catalizador de Ni a CH<sub>4</sub> el cual se cuantifica por GC (SRI Instruments) en un FID. El porcentaje de carbón acumulado durante la reacción sobre cada catalizador se analiza calculando el área del pico de metano registrado previa calibración con un volumen de CH<sub>4</sub> conocido.

### 3. Resultados y Discusión

La Tabla 1 muestra algunas propiedades texturales, superficie específica  $S_{BET}$  y volumen total de poro  $V_P$ , de los catalizadores estudiados. Se observa en los catalizadores preparados por el método controlado (CCMU) una tendencia creciente en ambas propiedades a medida que aumenta la velocidad de calentamiento con la que nos acercamos a la temperatura de combustión de la urea. Con una rampa de 10 °C.min<sup>-1</sup> se obtiene un máximo. Tanto la superficie como el volumen son mayores en el soporte comercial sin impregnar y disminuyen en el proceso de impregnación, pero la combustión

producida durante la calcinación permite recuperar gran parte de estas. A mayor rampa de temperatura de calentamiento, más violenta resulta la reacción de combustión y mayor es el grado de recuperación de Sg y Vp. En la tabla se presentan también los resultados de la Quimisorción de CO. Se puede ver en este caso en los catalizadores CCMU, un aumento de la cantidad de CO adsorbido logrado en las muestras calentadas con mayor rampa de temperatura, lo que indica una mayor dispersión de los metales. Esto se debe nuevamente a que calentar más rápidamente las muestras, pero de manera controlada, genera una combustión interna más violenta produciendo así una mejor distribución de la fase activa. En el caso del catalizador de referencia de combustión no controlada CMU, la dispersión metálica es menor que la de CCMU-R10 y CCMU-R5, lo que indica que si el calentamiento se lleva a cabo demasiado rápido (no controlado) se pueden favorecer fenómenos de sinterización metálica, formándose pequeños clústeres de fase activa.

**Tabla 1.** Propiedades texturales y Quimisorción de CO.

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_P$ (cm <sup>3</sup> /g)	$Q_{CO}$ (μmol/g)
CCMU-R1	176	0,378	26,5
CCMU-R5	190	0,400	83,9
CCMU-R10	193	0,402	98,2
CMU	192	0,596	59,7

Para complementar los resultados presentados en la Tabla 1, la Figura 2 muestra las curvas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub> realizada sobre las muestras en el equipo Micromeritics. Se aprecia claramente como el comportamiento de cada muestra se ajusta a una isoterma tipo IV según Brunauer, característica de sólidos mesoporosos. Este comportamiento es aportado sin ninguna duda por el soporte, γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, un material poroso compuesto en su totalidad por mesoporos y macroporos.

En la Figura 3 se presenta la evolución temporal de la temperatura en la etapa de calcinación de cada muestra. Se destacan dos valores en cada caso: la temperatura de ignición de la mezcla, la cual indica el comienzo de la reacción, representada por la línea punteada (aprox. 200 °C), igual para las tres muestras; y la temperatura máxima alcanzada en el lecho. Esta tiende a aumentar cuando la velocidad de calentamiento es mayor. Este salto de temperatura favorece la recuperación de Sg, Vp y la

mayor dispersión de los metales en las muestras CCMU.

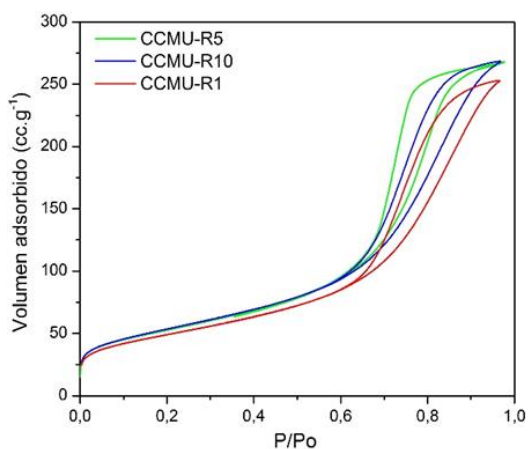


Figura 2. Isotermas de adsorción/desorción de N<sub>2</sub>.

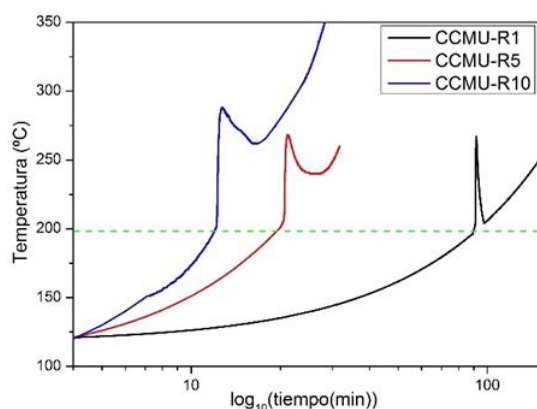


Figura 3. Evolución de la Temperatura durante la calcinación.

Los resultados del APR de glicerol se muestran en las Figuras 4 y 5. En la Figura 4 se compara la selectividad a H<sub>2</sub> y a CH<sub>4</sub> de cada catalizador. Se observa que la Selectividad a H<sub>2</sub> decrece levemente a medida que el calentamiento es más rápido, pero aun así todas las muestras exhiben una elevada Selectividad (todas superior a 96%). En cambio, la Selectividad a CH<sub>4</sub> se reduce casi un 50% (de 4% a 2%) entre las muestras CCMU-R1 y CCMU-R10, lo que indica que adoptar una rampa de calentamiento más alta desfavorece la reacción indeseable de metanación. Esta observación puede deberse a la mayor dispersión que se obtiene en el sólido final.

La Figura 5 muestra el rendimiento a H<sub>2</sub> que tuvo cada catalizador durante las 7 h de reacción. Claramente se puede ver como a partir de los 120 min de comenzada la reacción los rendimientos se estabilizan, lo que indica la transición hacia un

estado estacionario donde la generación de H<sub>2</sub> se mantiene en niveles constantes. El catalizador CCMU-R10 supera ampliamente a los demás, seguido por el CMU, luego el CCMU-R5 y por último el CCMU-R1. Analizando los catalizadores CCMU, se aprecia con claridad una correspondencia entre el calentamiento en la calcinación y los rendimientos obtenidos. Mayor velocidad de calentamiento genera mayor dispersión en el sólido final, lo que lo vuelve más activo catalíticamente.

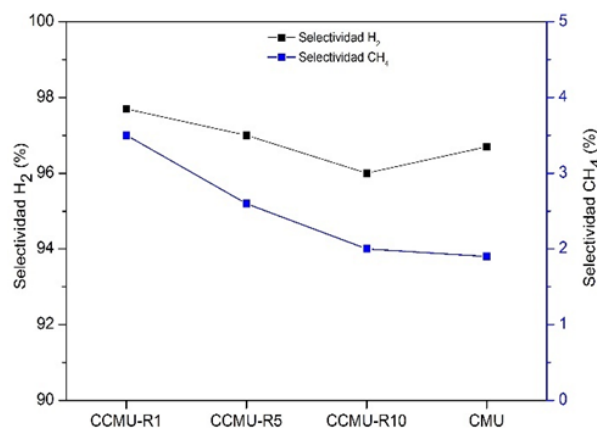


Figura 4. Selectividad de H<sub>2</sub> y a CH<sub>4</sub> en APR de Glicerol.

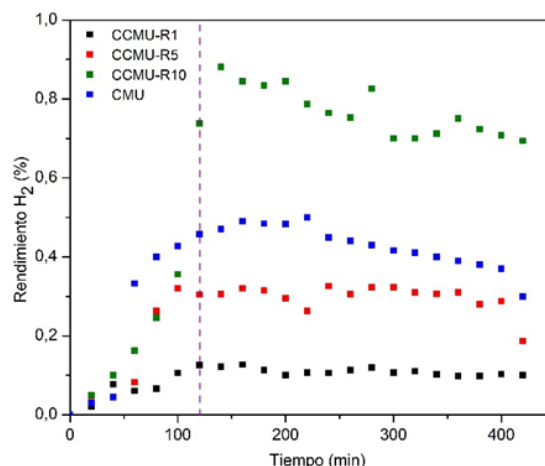


Figura 5. Rendimiento a H<sub>2</sub> en APR de Glicerol.

Finalmente, la Tabla 2 muestra el %C depositado sobre los catalizadores luego de 7 h de reacción. A mayor velocidad de calentamiento mayor cantidad de coque acumulado, debido seguramente a que en el mismo sentido aumenta la actividad de los catalizadores, lo que indica mayor formación de sustancias carbonosas. La diferencia entre CCMU-R10 y CMU puede ser debida al aumento de dispersión metálica ya que es conocido que la polimerización de precursores de coque es

demandante de una cierta estructura del centro activo.

**Tabla 2.** Porcentaje de Carbón depositado luego de APR.

Muestra	Coque (%)
CCMU-R1	3,4
CCMU-R5	6,1
CCMU-R10	6,4
CMU	8,0

#### 4. Conclusiones

Cuatro catalizadores Ni-Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron testeados en APR de glicerol. El método de síntesis seleccionado fue Combustión de Matriz de Urea Controlada (CCMU) y no controlada (CMU). Modificar la velocidad de calentamiento para alcanzar la temperatura de combustión de la urea durante la etapa de calcinación permitió obtener sólidos con diferentes propiedades catalíticas, texturales y dispersión. El catalizador CCMU-R10 mostró un rendimiento a H<sub>2</sub> mejorado y mayor dispersión metálica que el resto, superando también al catalizador preparado sin control de temperatura, CMU. Esto nos permite asegurar que controlando la combustión de la urea a 10 K.min<sup>-1</sup> se mejora la interacción Ni/Co, se incrementa el rendimiento a H<sub>2</sub>, se mantienen valores altos de selectividad a H<sub>2</sub>, se minimiza la formación de CH<sub>4</sub> y se logra reducir un 21% el coque acumulado en igual período y condiciones en APR de glicerol en 7 h de reacción.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINCyT y al CONICET (PICT 2018-2233 y PIP 2022-003) la financiación de este trabajo.

#### 6. Referencias

Brandon, N. P. y Kurban, Z. (2017). Clean energy and the hydrogen economy. *Phil. Trans. R. Soc. A* 375: 20160400.  
<http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2016.0400>

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.  
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

Cortright, R.D. Davda, R.R. y Dumesic, J.A. (2002). Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water. *Nature*, 418, 964-967.

<https://doi.org/10.1038/nature01009>

Dosso, L.A. Vera, C.R. y Grau, J.M. (2015). Mejoras de Rendimiento de H<sub>2</sub> en Catalizadores de Pt, Ni o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos por el método de Combustión de la Matriz de Urea para APR de Etilenglicol. XX Congreso Argentino de Catálisis. XIX Congreso Argentino de Catálisis.

Dosso, L.A. Vera, C.R. y Grau, J.M. (2017). Catalizadores de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Reformado en fase acuosa de Etilenglicol. Efecto de la relación Ni/Co. XX Congreso Argentino de Catálisis.

Fasolini, A. Cespi, D. Tabanelli, T. Cucciniello, R. y Cavani, F. (2019). Hydrogen from Renewables: A Case Study of Glycerol Reforming. *Catalysts*, 9, 722.  
<https://doi.org/10.3390/catal9090722>

González-Cortés, S.L. y Imbert, F.E. (2013). Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catalysis A: General*, 452, 117-131.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.024>

Luo, N. Ouyang, K. Cao, F. y Xiao, T. (2010). Hydrogen generation from liquid reforming of glycerin over Ni-Co bimetallic catalyst. 34, 489-495.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.12.013>

Pipitone, G. Zoppi, G. Pirone, R. y Bensaid, S. (2022). A critical review on catalyst design for aqueous phase reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (1), 151-180.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.206>

Qureshi, F. Yusuf, M. Pasha, A. A. Khan, H. W. Imteyaz, B. y Irshad, K. (2022). Sustainable and energy efficient hydrogen production via glycerol reforming techniques: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (98), 41397-41420.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.010>

Roslan, N.A. Abidin, S.Z. Ideris, A. y Vo, D.N. (2020). A review on glycerol reforming processes over Ni-based catalyst for hydrogen and syngas productions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (36), 18466-18489.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.211>

Rouquerol, J., Rouquerol, F., & Sing, K. (1999). *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, London.

Taipabu, M. I. Viswanathan, K. Wu, W. Hattu, N. y Atabani, A. E. (2022). A critical review of the hydrogen production from biomass-based feedstocks:

Challenge, solution, and future prospect. Process Safety and Environmental Protection, 164, 384-407.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.06.006>

Wu, K. Dou, B. Zhang, H. Liu, D. Chen, H. y Xu, Y. (2022).

Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO<sub>2</sub> for renewable hydrogen production. Fuel 308, 122014.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122014>