



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE MgO EN LA
ESTRUCTURA DEL SOPORTE DE CATALIZADORES
MESOPOROSOS DE Rh/ZrO₂-MgO Y SU ESTUDIO EN LA
ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD EN LA
METANACIÓN DE CO₂**

Tesis

Presentada por:

I.Q. María Guadalupe Pérez Ponce

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de
Ingeniería Química como requisito parcial para obtener el grado
de:

MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña

Codirector de tesis: Dr. Gilles Berhault

Morelia, Michoacán, Febrero 2026

“En algún lugar, algo increíble está esperando a ser conocido”

– Carl Sagan



Universidad Michoacana
de San Nicolás de Hidalgo



Asunto: Impresión de Tesis.

M.P.P. Venecia Azereet Medina Ortiz.
Jefe del Departamento de Titulación de la
U.M.S.N.H.

Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle, que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA DEL SOPORTE DE CATALIZADORES MESOPOROSOS DE Rh/ZrO₂-MgO Y SU ESTUDIO EN LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD EN LA METANACIÓN DE CO₂" después de haber revisado el manuscrito que presentó la alumna **María Guadalupe Pérez Ponce**, con matrícula **1595096F**, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de su Tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

Director de Tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña 11000201 *Rafael Huirache Acuña*

Codirector: Dr. Gilles Berhault CONV1263

Vocales:

Dr. Javier Lara Romero 02000245 [Redacted] Dra. Sonia Gil EXT26013

Dr. Rafael Maya Yescas 04002040 *Rafael Maya Yescas*

Atentamente.
Morelia, Michoacán a 09 de febrero de 2025.

[Redacted Signature]
Dr. Agustín Jaime Castro Montoya
Coordinador del Programa de Maestría en Ciencias en
Ingeniería Química.



AJCM/mcpa.

Edificio Y1, 44 33 22 35 00 Ext. 1211 y 44 33 27 35 84, Av. Francisco J. Mújica, S/N Ciudad Universitaria, C.P. 58030, Morelia,
Michoacán, México www.umich.mx

DEDICATORIA

DEDICATORIA

*A mis padres,
mi mayor inspiración.*

*A la niña que fui,
por no dejar de soñar y por tener la valentía de querer entender el mundo.
Vamos en camino.*

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Este trabajo fue posible gracias al respaldo de diversas instituciones que brindaron los recursos, los espacios y las condiciones necesarias para su desarrollo.

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECITHI) por el apoyo otorgado a través del programa de becas de posgrado, el cual hizo posible el desarrollo de este trabajo de investigación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, a la Facultad de Ingeniería Química y a la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por brindarme la oportunidad de continuar mi formación académica y desarrollar este trabajo de investigación dentro del programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

A la Universitat Politècnica de València y al Instituto de Tecnología Química (ITQ, UPV-CSIC), por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación, así como el apoyo institucional y los recursos necesarios para el desarrollo de este trabajo y mi formación académica.

A los proyectos de investigación SEP-CONACYT-ANUIES-ECOS NORD-322574 y M22P01, así como al proyecto CIC-UMSNH 2024-2026, cuyo apoyo contribuyó al desarrollo de este trabajo de investigación.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación es el resultado del acompañamiento de profesores e investigadores cuya experiencia fue fundamental para orientar el desarrollo de la tesis y la forma de abordar cada una de sus etapas.

Al Dr. Rafael Huirache Acuña, director de esta tesis, por haberme aceptado en su grupo de trabajo y brindarme la oportunidad de integrarme al Laboratorio de Materiales Avanzados. Agradezco la confianza depositada en mí desde el inicio, así como su guía y acompañamiento durante estos dos años, que hicieron posible el desarrollo de esta tesis y contribuyeron a mi formación académica y científica.

Al Dr. Gilles Berhault, codirector de esta tesis, por haber aceptado formar parte de este proyecto y por su disposición y confianza. Agradezco especialmente sus observaciones claras y puntuales, así como sus comentarios, que me impulsaron a desarrollar una visión más crítica y profunda de la investigación, demostrando que la distancia nunca fue un impedimento para el acompañamiento académico y científico.

A los integrantes del comité tutorial: a la Dra. Sonia Gil, al Dr. Rafael Maya Yescas y al Dr. Javier Lara Romero, por sus valiosos comentarios y observaciones a lo largo de los avances de esta investigación. Sus cuestionamientos y los diálogos generados en cada presentación contribuyeron de manera significativa a dar claridad al rumbo del proyecto y a fortalecer esta tesis.

A la Dra. Patricia Concepción Heydorn, por haber sido mi asesora durante la estancia de investigación y por haberme aceptado en su grupo de trabajo. Agradezco profundamente su apoyo, su paciencia y su disposición para enseñarme no solo aspectos científicos, sino también la forma en que se construye la ciencia dentro de un grupo de investigación. Su acompañamiento y confianza marcaron de manera significativa mi crecimiento académico y personal, y enriquecieron profundamente esta investigación.

Si hace dos años alguien me hubiera dicho todo lo que estaba por suceder durante este tiempo, probablemente no lo habría creído. Hoy se cierra una etapa más en mi camino dentro de la ciencia y, al mirar atrás, confirmo con mayor claridad que quiero estar en el mundo de la investigación y que este es el espacio en el que deseo crecer.

Durante estos dos años, este proyecto se fue construyendo entre aprendizajes, dudas y personas que estuvieron presentes en cada etapa.

A mis padres por enseñarme que los sueños no se cumplen, se trabajan. Esta tesis es el resultado de un proceso, en el que ustedes fueron el soporte y la energía que lo hicieron posible. Son, y serán siempre, mi mayor inspiración y la prueba de que el trabajo y el esfuerzo siempre tienen su recompensa.

AGRADECIMIENTOS

A mis hermanos, Patty, Liz, Luci y Ale, por estar siempre a mi lado. Gracias por acompañarme en cada etapa de este camino, por apoyarme en todo aquello que me propongo. Ustedes han sido mis compañeros de vida y les agradezco por soportar mis días de estrés, de cansancio y de desvelo, pero también por hacerme sentir en casa aun estando lejos y por recordarme siempre que no camino sola.

A Meli, mi mejor amiga, por estar conmigo en las buenas y en las malas, incluso a la distancia. Gracias por acompañarme en los desvelos, las frustraciones y los momentos de duda, y también en los logros y las alegrías. Has sido una constante en una etapa llena de altibajos. Gracias por estar siempre.

A Bea, por su alegría y su generosidad desde el primer día en el ITQ y por hacerme sentir parte del grupo desde el inicio.

A José Soriano, por su apoyo fundamental durante mi estancia en el ITQ y por todo lo que me enseñó. Con él aprendí a “pelearle” al reactor y a entender que en la investigación las cosas no siempre salen como esperamos, pero que la constancia y el esfuerzo son esenciales para avanzar.

A José Miguel, mi compañero de laboratorio, por los momentos compartidos durante mi estancia en el ITQ. Entre rock, Aitana y un curioso intercambio de palabras, hizo del laboratorio un espacio cercano y lleno de risas. Gracias también por la paciencia y el apoyo al enseñarme a trabajar con el equipo de FT-IR.

A Daviel, por su apoyo durante mi estancia en el ITQ. Las largas sesiones en el TEM, entre zirconia y la búsqueda de rodio, hicieron de ese tiempo una experiencia profundamente enriquecedora. Agradezco especialmente su disposición para resolver mis dudas, incluso después de mi regreso a México.

Al equipo de trabajo del ITQ, Adelina, Dolo, Carmen y Minji, por el apoyo, la cercanía y el ambiente compartido durante mi estancia.

A mis compañeros de generación, Élide, Karla, Iván y Uriel, por el camino compartido durante estos dos años. Gracias por el apoyo, las largas jornadas y por esas conversaciones interminables en las jardineras, ¿verdad, Élide?, que hicieron esta etapa más llevadera y que sin duda voy a extrañar.

AGRADECIMIENTOS

A mis amigos, quienes han estado presentes en distintas etapas de mi vida, desde la licenciatura hasta el posgrado, y a aquellos que se fueron incorporando en el camino. Gracias por el acompañamiento, las conversaciones, el apoyo y la cercanía. Cada uno, a su manera, fue parte de este recorrido y de los recuerdos que me llevo de esta etapa.

Finalmente, agradezco a Dios y a la vida por las personas, los aprendizajes y los caminos que se cruzaron durante estos dos años. Todo lo vivido forma parte de quien soy hoy. Esta tesis cierra una etapa, pero también marca el inicio de otras que apenas comienzan. Me llevo experiencias, aprendizajes y personas que seguirán acompañándome en todo lo que viene. A todos quienes formaron parte de este camino, **¡GRACIAS!**

RESUMEN**INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA DEL SOPORTE DE CATALIZADORES MESOPOROSOS DE Rh/ZrO₂-MgO Y SU ESTUDIO EN LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD EN LA METANACIÓN DE CO₂**

I.Q. María Guadalupe Pérez Ponce, Febrero 2026

Maestra en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Rafael Huirache Acuña

Codirector: Dr. Gilles Berhault

En este trabajo se desarrollaron catalizadores de rodio soportados en óxidos mixtos de ZrO₂-MgO mesoporosos con el propósito de evaluar la influencia del MgO sobre las propiedades estructurales y el desempeño catalítico durante la metanación de CO₂. Los materiales se sintetizaron mediante el método sol-gel asistido y fueron calcinados a diferentes temperaturas (450 °C y 600 °C). Las muestras obtenidas se caracterizaron por DRX, Raman, fisisorción de N₂, MET, STEM-EDS y espectroscopía infrarroja de adsorción de CO, además de estudios in operando bajo condiciones de reacción. Los resultados de caracterización mostraron que la incorporación de MgO induce transformaciones estructurales en la zirconia, estabilizando la fase cúbica y mejorando la dispersión del rodio sobre la superficie. El incremento de la temperatura de calcinación disminuyó el área superficial específica, pero favoreció una estructura más estable y ordenada. Los estudios FT-IR in operando sugieren la coexistencia de las rutas asociativa y disociativa durante la metanación, con un predominio variable según el grado de cristalinidad del soporte. En las pruebas catalíticas, todos los materiales fueron activos y altamente selectivos hacia CH₄ (≈100 %). Los catalizadores calcinados a 600 °C presentaron la mayor actividad, destacando el J-600 °C (Rh/ZrO₂-MgO) por su elevada estabilidad y baja desactivación en operación prolongada. Estos resultados confirman que la adición de MgO fortalece la estabilidad estructural y catalítica del sistema, consolidando a los óxidos mixtos ZrO₂-MgO como soportes prometedores para la metanación de CO₂.

Palabras clave: Rodio, Metanación de CO₂, Zirconia, Magnesita, Reciclaje, Caracterización.

ABSTRACT**INFLUENCE OF MgO INCORPORATION ON THE SUPPORT STRUCTURE OF Rh/ZrO₂-MgO MESOPOROUS CATALYSTS AND ITS STUDY ON THE ACTIVITY, SELECTIVITY, AND STABILITY IN CO₂ METHANATION**

I.Q. María Guadalupe Pérez Ponce, February 2026

Directed by: Dr. Rafael Huirache Acuña

Co-advisor: Dr. Gilles Berhault

In this work, rhodium-based catalysts supported on mesoporous mixed oxides of ZrO₂-MgO were developed to evaluate the influence of MgO on the structural properties and catalytic performance during CO₂ methanation. The materials were synthesized by a sol-gel assisted method and calcined at different temperatures (450 °C and 600 °C). The resulting samples were characterized by XRD, Raman spectroscopy, N₂ physisorption, TEM, STEM-EDS, and CO adsorption followed by FT-IR spectroscopy, as well as in operando infrared studies under reaction conditions. Characterization results revealed that the incorporation of MgO induces structural transformations in zirconia, stabilizing the cubic phase and enhancing the dispersion of rhodium on the surface. Increasing the calcination temperature, it was decreased the specific surface area but led to a more ordered and thermally stable structure. The in-operando FT-IR studies suggested the coexistence of associative and dissociative pathways during methanation, with the predominant route depending on the crystallinity degree of the support. In the catalytic tests, all materials were active and highly selective toward CH₄ (≈100%). Catalysts calcined at 600 °C exhibited the highest activity, with the J-600 °C (Rh/ZrO₂-MgO) sample showing superior long-term stability and the lowest deactivation rate. These results confirm that the addition of MgO strengthens both the structural and catalytic stability of the system, establishing mixed ZrO₂-MgO oxides as promising supports for CO₂ methanation.

Keywords: Rhodium, CO₂ methanation, Zirconia, Magnesia, Recycling, Characterization.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	viii
NOMENCLATURA	ix
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.1.1 La reacción de metanación de CO ₂	1
1.1.2 Catalizadores y estabilidad en la metanación	1
1.1.3 Influencia del tamaño de partícula del Rh	2
1.1.4 Rol del soporte y basicidad superficial	3
1.1.5 Estructura mesoporosa y dispersión metálica	4
1.2 Justificación	4
1.3 Planteamiento del problema	7
1.4 Hipótesis	7
1.5 Objetivo general	7
1.5.1 Objetivos particulares	7
2. MARCO TEÓRICO	8
2.1 Crisis energética	8
2.2 Cambio climático	8
2.3 Efecto invernadero	9
2.3.1 CO ₂	10
2.4 Tecnologías Power To Gas (PtG)	12
2.5 Metanación de CO ₂	13
2.5.1 Suministro CO ₂ (Captura y almacenamiento)	13
2.5.2 Suministro de H ₂	16
2.6 Reacción de metanación y sus condiciones termodinámicas	19
2.6.1 Mecanismos de reacción	21
2.7 Catálisis para la metanación de CO ₂	22

2.7.1 Rodio como fase activa.....	25
2.7.2 ZrO ₂ como soporte.....	26
2.7.3 MgO como promotor	28
2.8 Método sol-gel.....	28
2.8.1 Método EISA (Evaporation Induced Self-Assembly).....	30
2.9 Método hidrotermal	31
2.10 Método de impregnación.....	32
3. METODOLOGÍA.....	33
3.1 Síntesis de los soportes	33
3.1.1 Síntesis del soporte control	33
3.1.2 Síntesis del soporte ruta 1 (separados) 90% ZrO ₂ -10% MgO	34
3.1.3 Síntesis del soporte ruta 2 (juntos) 90% ZrO ₂ - 10% MgO.....	35
3.2 Impregnación de los soportes con rodio por el método de humedad incipiente.....	37
3.3 Técnicas de caracterización.....	38
3.3.1 Difracción de rayos X.....	38
3.3.2 Análisis de fisisorción de N ₂	38
3.3.3 Análisis elemental (CHNS)	38
3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET / STEM-EDS).....	38
3.3.5 Espectroscopia Raman.....	39
3.3.6 FT-IR con Adsorción de CO a baja temperatura.....	39
3.3.7 FT-IR operando CO ₂ +H ₂	39
3.3.8 Evaluación de la actividad catalítica	40
4. RESULTADOS	42
4.1 Difracción de rayos X.....	42
4.2 Espectroscopia Raman	45
4.3 Fisisorción de N ₂	49
4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	53
4.5 FT-IR con adsorción de CO a baja temperatura	55
4.6 Evaluación de la actividad catalítica.....	58
4.7 FT - IR operando CO ₂ +H ₂	71
5. CONCLUSIONES.....	84

6. REFERENCIAS	86
ANEXOS	105
Anexo I.- Cronograma de actividades	105
Anexo II.- Diagrama de flujo lógico	106
Anexo III.- Registros de espectrometría de masas acoplada al FT-IR operando	107
Anexo IV. Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama ilustrativo del efecto invernadero en la Tierra	9
Figura 2.2 Efecto invernadero natural vs aumentado por el hombre.	10
Figura 2.3 Concepto Power To Gas	13
Figura 2.4 Síntesis del dióxido de carbono.....	14
Figura 2.5 Mecanismos de reacción para la reacción de metanación de CO ₂	22
Figura 3.1 Ruta 1 de síntesis (separados).....	35
Figura 3.2 Ruta 2 de síntesis (Juntos).	36
Figura 3.3 Ruta de impregnación del soporte.....	37
Figura 4.1 Difracción de rayos X serie 450 °C.....	42
Figura 4.2 Difracción de rayos X serie 600 °C.	43
Figura 4.3 Espectroscopia Raman serie 450 °C.	45
Figura 4.4 Espectroscopia Raman serie 600 °C	46
Figura 4.5 Isotermas de adsorción.	49
Figura 4.6 Distribución de poro BJH	50
Figura 4.7 Análisis MET	53
Figura 4.8 STEM-EDS. a) C-450 °C; b) C-600 °C	54
Figura 4.9 STEM-EDS. a) J-450 °C; b) J-600 °C.....	54
Figura 4.10 STEM-EDS. a) S-450 °C; b) S-600 °C.....	55
Figura 4.11 FT-IR con adsorción de CO a baja temperatura.	56
Figura 4.12 %Conversión de CO ₂ en la reacción de metanación	58
Figura 4.13 Selectividad	62
Figura 4.14 Rendimiento	64
Figura 4.15 STY _{CH₄}	64
Figura 4.16 STY _{CH₄} en función del área superficial específica.	65

Figura 4.17 Ensayos de estabilidad de los catalizadores.....	67
Figura 4.18 Evolución temporal de la estabilidad..	68
Figura 4.19 FT-IR operando	71
Figura 4.20 FT-IR operando C-600 °C...	75
Figura 4.21 FT-IR operando J-600 °C	76
Figura 4.22 FT-IR operando S-600 °C	78
Figura 4.23 FT-IR operando J-450 °C	80
Figura A1. Cronograma de actividades...	104
Figura A2. Diagrama de flujo lógico...	105
Figura A3. MS C-600 °C.....	106
Figura A4. MS J-600 °C	107
Figura A5. MS S-600 °C	108
Figura A6. MS J-450 °C	109

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Propiedades físicas del CO ₂	15
Tabla 2.2: Posibles reacciones implicadas en la metanación de óxidos de carbono.	20
Tabla 4.1: Resumen de resultados fisisorción de N ₂	52
Tabla 4.2: Resultados de %Conversión de CO ₂ en la reacción de metanación. ..	59
Tabla 4.3: Energías de activación.....	60
Tabla 4.4: Resultados de ensayos de estabilidad de los catalizadores.	67
Tabla 4.5: Análisis CHNS.	69

NOMENCLATURA

DRX	Difracción de Rayos X
N₂	Nitrógeno gas
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (Microscopía electrónica de transmisión en modo exploración)
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X)
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
J-600 °C	Catalizador ruta “Juntos” 10%MgO calcinado a 600 °C
S-600 °C	Catalizador ruta “Separados” 10%MgO calcinado a 600 °C
C-600 °C	Catalizador control 0% MgO calcinado a 600 °C
J-450 °C	Catalizador ruta “Juntos” 10%MgO calcinado a 450 °C
S-450 °C	Catalizador ruta “Separados” 10%MgO calcinado a 450 °C
C-450 °C	Catalizador control 0% MgO calcinado a 450 °C
RWGS	Reacción inversa de desplazamiento de agua (reverse water-gas shift reaction)
EISA	Evaporation Induced Self-Assembly (Autoensamblaje por evaporación inducida)
NCHS	Nitrógeno, Carbono, Hidrógeno, Azufre
PtG	Power To Gas (Energía a gas)
H_{ad}	Hidrógeno adsorbido
HCO_{3ad}	Bicarbonatos adsorbidos
HCOO_{ad}	Formiatos adsorbidos
CO_{ad}	Monóxido de carbono adsorbido
C_{ad}	Carbono adsorbido
O_{ad}	Oxígeno adsorbido
OSC	Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno
C₀	Concentración inicial

NOMENCLATURA

CCM	Concentración crítica micelar
δ	Modo de vibración (Flexión tijera)
ν_s	Modo de vibración (Estiramiento simétrico)
ν_a	Modo de vibración (Estiramiento asimétrico)
Ea	Energía de activación
STY_{CH4}	Space-Time Yield (Productividad espacio-tiempo)

1. NTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

1.1.1 La reacción de metanación de CO₂

La conversión catalítica del dióxido de carbono (CO₂) hacia metano, conocida como reacción de Sabatier, fue descrita a principios del siglo XX por Sabatier y Senderens en 1902 (Sabatier & Senderens, 1902). Desde entonces este proceso ha sido considerado como una alternativa relevante para la mitigación de las emisiones de CO₂ y la producción de gas natural sintético (CH₄). En el contexto del “power-to-gas”, este proceso permite el almacenamiento de energía y la conversión de CO₂ en combustible de alto valor (Bailera et al., 2017; Lewandowska-Bernat & Desideri, 2018; Wang et al., 2022a; Wang et al., 2022b).

La reacción de Sabatier se caracteriza por ser fuertemente exotérmica, con una variación de energía libre estándar de $\Delta G^{\circ}_{298K} = -130.8 \text{ kJ/mol}$, lo que implica que es termodinámicamente favorecida a bajas temperaturas. Bajo condiciones ideales, dichas temperaturas permitirían alcanzar altas conversiones de CO₂ y una selectividad cercana al 100 % hacia metano (CH₄), producto deseado de esta reacción.

No obstante, a temperaturas bajas la velocidad de reacción es limitada, debido a que la cinética del proceso se ve ralentizada, lo que reduce significativamente el rendimiento en condiciones reales. Por esta razón, en la práctica, la reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas intermedias a altas (200–500 °C), para optimizar la velocidad de reacción, la conversión termodinámica y la estabilidad del catalizador (Kangas et al., 2017).

Un desafío adicional es la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWGS), que produce monóxido de carbono (CO) y reduce la selectividad hacia el CH₄ (Loder et al., 2020; Varvoutis et al., 2023).

1.1.2 Catalizadores y estabilidad en la metanación

Debido a las limitaciones cinéticas y de selectividad inherentes al proceso, para garantizar una metanación eficiente y alcanzar la viabilidad industrial, los catalizadores deben presentar una elevada estabilidad a largo plazo. Esto implica

no solo una adecuada actividad inicial y una óptima dispersión metálica, sino también resistencia frente a fenómenos como la sinterización y la formación de coque, de manera que el rendimiento catalítico pueda mantenerse durante la operación prolongada (Su, et al., 2016).

Dentro de los sistemas catalíticos estudiados, los metales nobles, como el rodio (Rh) y el rutenio (Ru), han demostrado ser altamente efectivos para la metanación de CO_2 (Ross, 1985). Entre ellos, el Rh destaca por presentar consistentemente elevadas actividades catalíticas y una excelente selectividad hacia la formación de metano (Al-Fatesh et al., 2023). No obstante, su elevado costo ha motivado la exploración de alternativas basadas en níquel (Ni) (Al-Fatesh et al., 2023); sin embargo, estos sistemas aún presentan desafíos relacionados con la estabilidad, la sinterización y la formación de depósitos de carbono.

En contraste, la elevada actividad del Rh y su alta selectividad pueden verse mediante el uso del óxido de circonio (ZrO_2) como soporte. Este sistema ha demostrado una notable eficiencia en la metanación de CO_2 , al inhibir la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWGS) y generar condiciones favorables para alcanzar altas conversiones cuando es promovido con MgO .

La incorporación de MgO favorece la estabilización de la fase cúbica de ZrO_2 , lo que se traduce en un incremento del área superficial específica, la densidad de vacantes de oxígeno y la basicidad superficial. Estos factores, en conjunto, potencian la adsorción y activación del CO_2 bajo condiciones de reacción (Ayala-Flores et al., 2025).

1.1.3 Influencia del tamaño de partícula del Rh

El tamaño de partícula del rodio (Rh) en catalizadores soportados sobre ZrO_2 es un parámetro determinante para la actividad y selectividad en la metanación de CO_2 . Las partículas pequeñas ($\approx 1\text{--}2\text{ nm}$) presentan una mayor dispersión, incrementando la exposición de sitios activos, lo que favorece la adsorción y activación de CO_2 y H_2 , incrementando la eficiencia y la selectividad hacia CH_4 .

Esta ventaja es más crítica a bajas temperaturas ($<150\text{ }^{\circ}\text{C}$), donde la cinética limita la reacción, pero se mantiene de manera significativa en el intervalo de operación típico de la metanación ($200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$). A temperaturas más altas ($>400\text{ }^{\circ}\text{C}$), la sinterización puede reducir la actividad (Menezes et al., 2020; Pérez-Alonso et al., 2020; Li et al., 2023).

Además, la estabilidad del sistema Rh/ZrO₂ resulta de gran relevancia para aplicaciones a largo plazo. Según Wan et al. (2016), la fuerte interacción metal–soporte confiere al Rh soportado en ZrO₂ una notable estabilidad térmica, permitiendo que las especies de Rh que han sufrido sinterización severa puedan regenerarse y redistribuirse mediante procesos de re-oxidación lenta, manteniendo la dispersión metálica y prolongando la vida útil del catalizador (Rodríguez & Ramos, 2011).

1.1.4 Rol del soporte y basicidad superficial

La naturaleza del soporte juega un papel importante porque influye no solo en la dispersión de las partículas metálicas, sino que también actúa como un componente del catalizador para la activación de CO₂. La fuerza ácida del CO₂ es comparable al ácido fórmico o acético y la adsorción se favorece en los sitios básicos en los soportes (Mebrahtu et al., 2019).

Fechete et al. (2015), concluyeron que una mayor cantidad de sitios básicos en la superficie debería ser ventajosa para la adsorción de CO₂, proporcionando más CO₂ en el catalizador. Sin embargo, la literatura es discordante sobre qué tipo de sitio básico es favorable:

- Pan et al. (2014) atribuyen la mejora a sitios básicos medios
- He et al. (2014) señalan los sitios básicos fuertes, y
- Aldana et al. (2013) destacan los sitios básicos débiles.

En consecuencia, la basicidad del soporte es un factor clave, pero no es el único, ya que los efectos del tamaño de partícula pueden interferir.

1.1.5 Estructura mesoporosa y dispersión metálica

Dada la importancia del soporte en la dispersión de la fase activa, la preparación de catalizadores con metales altamente dispersos ha sido objeto de numerosas investigaciones (Rodríguez & Ramos, 2011).

En este estudio, se desarrollan catalizadores de Rh soportado en $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, en el que el soporte de ZrO_2 ha sido modificado con MgO utilizando diferentes condiciones, empleando el surfactante pluronic P-123 durante la síntesis para orientar una estructura mesoporosa.

La mesoporosidad del soporte no solo incrementa el área superficial específica disponible, sino que también mejora la interacción metal-soporte, generando sitios de anclaje que mantienen al Rh altamente disperso (Li et al., 2019).

Finalmente, con el propósito de analizar la influencia del MgO en la estructura y desempeño catalítico, se realizan caracterizaciones de los sólidos mediante diversas técnicas analíticas, con el fin de comprender su comportamiento y el mecanismo de reacción.

1.2 Justificación

El presente trabajo se justifica por el creciente interés científico en el desarrollo de tecnologías que permitan mitigar la crisis energética y la concentración de gases de efecto invernadero, especialmente el dióxido de carbono (CO_2), principal responsable del calentamiento global. Las emisiones de CO_2 derivadas de las actividades humanas son consideradas la causa más importante de este fenómeno. Diversos estudios indican que este gas contribuye cerca del 70 % del calentamiento global y se genera principalmente por la quema de combustibles fósiles (Barbarossa & Vanga, 2015).

Ante esta problemática, resulta esencial buscar estrategias que permitan reducir y valorizar el CO_2 mediante procesos de conversión hacia productos de interés energético. Entre las alternativas más prometedoras se encuentra la reacción de metanación de CO_2 , mediante la cual se obtiene metano (CH_4), un

combustible de alto valor energético que puede integrarse a la red existente de distribución de gas natural.

Sin embargo, la reacción de CO_2 con H_2 para generar CH_4 presenta limitaciones cinéticas importantes, ya que la reducción del carbono a metano involucra ocho electrones, lo que requiere el uso de catalizadores activos y selectivos (Pérez, 2020).

Entre los sistemas estudiados, los catalizadores de Rh soportados en óxidos metálicos han mostrado altas conversiones y selectividad hacia metano (Lisuka et al., 1982). En particular, la zirconia (ZrO_2) se destaca por su alta estabilidad térmica, sus propiedades redox y ácido-base, y por la presencia de vacancias de oxígeno y grupos hidroxilo superficiales (Zhang et al., 2012; Zhang et al., 2014), lo que la convierte en un soporte adecuado para reacciones de metanación a baja temperatura.

La incorporación de MgO en ZrO_2 ha demostrado incrementar la estabilidad térmica del soporte al estabilizar la fase tetragonal metaestable y mejorar su basicidad superficial (García et al., 2009). Sin embargo, diversos estudios han señalado que dicha fase tetragonal puede transformarse espontáneamente hacia la fase monoclinica en presencia de vapor de agua, incluso a temperaturas relativamente bajas (65-400 °C), lo cual ocasiona una disminución notable en la dispersión de la fase activa y favorece la sinterización del rodio (Guo, 2000; Ayala et al., 2025).

Por otra parte, se ha descrito que la fase cúbica del ZrO_2 posee una mayor resistencia frente a la degradación inducida por vapor de agua y conserva su integridad estructural bajo condiciones de reacción (Bechepeche et al., 1999; Ayala et al., 2025). Además, esta fase se ha asociado con mecanismos catalíticos que transitan por intermediarios tipo formiato, reduciendo la contribución de la reacción inversa de desplazamiento de agua (RWGS) y, por consiguiente, la formación de CO (Guo, 2000).

Esto sugiere que la estabilización de la fase cúbica del ZrO_2 constituye una estrategia prometedora para incrementar la durabilidad, la estabilidad estructural y el rendimiento catalítico de los sistemas basados en Rh para la metanación de CO_2 .

Asimismo, la síntesis de soportes mesoporosos permite incrementar el área superficial específica y facilitar una mejor dispersión de la fase activa. El uso del surfactante Pluronic P-123 en el método EISA (Evaporation Induced Self-Assembly) ha demostrado ser eficaz para la obtención de materiales mesoporosos ordenados, con alta accesibilidad a los sitios catalíticos (Grosso et al., 2004).

Estudios espectroscópicos han reportado la existencia de dos rutas principales para la metanación de CO_2 : una disociativa, donde el CO_2 reacciona sobre la superficie del Rh formando carbonilos, y una asociativa, en la que el CO_2 se activa sobre el soporte formando especies bicarbonato y formiato antes de convertirse en CH_4 (Solís-García et al., 2022). Esta última es de particular interés, ya que evita la formación de CO y mejora la selectividad hacia metano. Otros autores han sugerido una naturaleza bifuncional en estos sistemas, en los cuales el soporte adsorbe el CO_2 mientras el metal facilita la disociación del H_2 (Busca et al., 1982).

Por todo lo anterior, se propone el desarrollo de catalizadores de Rh soportados en $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ mesoporoso, con el fin de evaluar la influencia de la incorporación de MgO en la estructura del soporte y su impacto en la actividad y selectividad para la producción de CH_4 a partir de CO_2 . Se espera que la presencia de MgO mejore la dispersión de las partículas de Rh y potencie las propiedades básicas del soporte, favoreciendo la adsorción y activación del CO_2 .

Los catalizadores se caracterizan mediante diversas técnicas como: difracción de rayos X, fisisorción de N_2 , adsorción de CO a baja temperatura, FT-IR in operando, análisis elemental CHNS, microscopia electrónica de transmisión, reacciones de metanación de CO_2 y pruebas de estabilidad, con el objetivo de correlacionar sus propiedades estructurales con su desempeño catalítico. Este estudio busca aportar conocimiento sobre el papel del MgO en la optimización de

sistemas Rh/ZrO₂ y contribuir al diseño de catalizadores más eficientes y sostenibles para la conversión de CO₂ en combustibles limpios.

1.3 Planteamiento del problema

Analizar como la incorporación de MgO al soporte de ZrO₂ en el catalizador Rh/ZrO₂-MgO modifica la estabilidad estructural del material y evaluar si estos cambios en el soporte catalítico se traducen en mejoras en la actividad, la selectividad y la estabilidad a largo plazo durante la reacción de metanación de CO₂

1.4 Hipótesis

La incorporación de MgO en un soporte mesoporoso de ZrO₂ mejorará la estabilidad estructural del catalizador Rh/ ZrO₂-MgO, lo que se traduce en una mayor actividad, selectividad y estabilidad catalítica durante la reacción de metanación de CO₂.

1.5 Objetivo general

Evaluar cómo la incorporación de MgO modifica la estructura, las propiedades superficiales y el desempeño catalítico de sistemas Rh/ZrO₂-MgO mesoporosos en la metanación de CO₂, y como estos cambios se reflejan en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador.

1.5.1 Objetivos particulares

- Desarrollar catalizadores de Rh utilizando un soporte catalítico mesoporoso de ZrO₂-MgO mediante el método sol-gel asistido.
- Determinar la influencia de la incorporación de MgO en el soporte catalítico sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores mediante diferentes técnicas de caracterización ex situ.
- Evaluar la producción de CH₄ mediante el análisis del desempeño de los catalizadores en la reacción de metanación de CO₂.
- Identificar las especies superficiales que participan de forma activa durante la metanación de CO₂ sobre los catalizadores propuestos mediante técnicas in situ e in operando.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Crisis energética

En la actualidad, la crisis energética mundial presenta una magnitud comparable e incluso superior a la registrada década atrás. Este escenario involucra múltiples fuentes energéticas y no únicamente al petróleo, y se ve intensificado por el crecimiento acelerado de la población y de las fuerzas productivas. Dicho crecimiento es consecuencia, en gran medida, del desarrollo científico y técnico orientado a la creación de nuevos procesos de producción, lo que ha conducido a la humanidad a enfrentar límites naturales asociados al carácter finito del planeta y al agotamiento de recursos no renovables (Schoijet, 1980).

De acuerdo con informes estadísticos y balances energéticos recientes de PEMEX, CFE y SENER, se evidencia un riesgo energético en México. Asimismo, puede observarse que los costos sociales, económicos y ambientales asociados al cambio climático van en aumento en el país. (INECC, 2018). Tales costos, derivados de las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) equivalente causadas a su vez por el excesivo consumo de energías y combustibles fósiles, se expresan en condiciones de sequía con diferentes intensidades, en recurrentes desbordamientos de caudales y considerables inundaciones in situ, en olas de calor y propensiones regionales a los incendios forestales, en tormentas tropicales y huracanes de mayor magnitud, así como en una mayor demanda regional de agua para diversos usos y usuarios (Vega López, 2021).

2.2 Cambio climático

La Convención Marco sobre el Cambio Climático (CMCC), en su artículo 1, define el “cambio climático” como un cambio de clima atribuido directa o indirectamente a la actividad humana que altera la composición de la atmósfera mundial y que se suma a la variabilidad natural del clima observado durante períodos de tiempo comparables (Díaz Cordero, 2012).

2.3 Efecto invernadero

La dinámica climática de la Tierra está impulsada por la energía solar, la cual se irradia principalmente en longitudes de onda cortas, correspondientes a la región visible y cercana al ultravioleta del espectro. Aproximadamente una tercera parte de esta energía es reflejada nuevamente hacia el espacio, mientras que el resto es absorbido por la superficie terrestre y, en menor proporción, por la atmósfera (IPCC, 2007).

Debido a que la temperatura de la Tierra es considerablemente menor que la del Sol, la energía que emite se encuentra en longitudes de onda más largas, predominantemente en la región infrarroja del espectro. Parte de esta radiación térmica es absorbida por la atmósfera y por las nubes, las cuales la reemiten hacia la superficie terrestre, contribuyendo al balance energético del planeta.

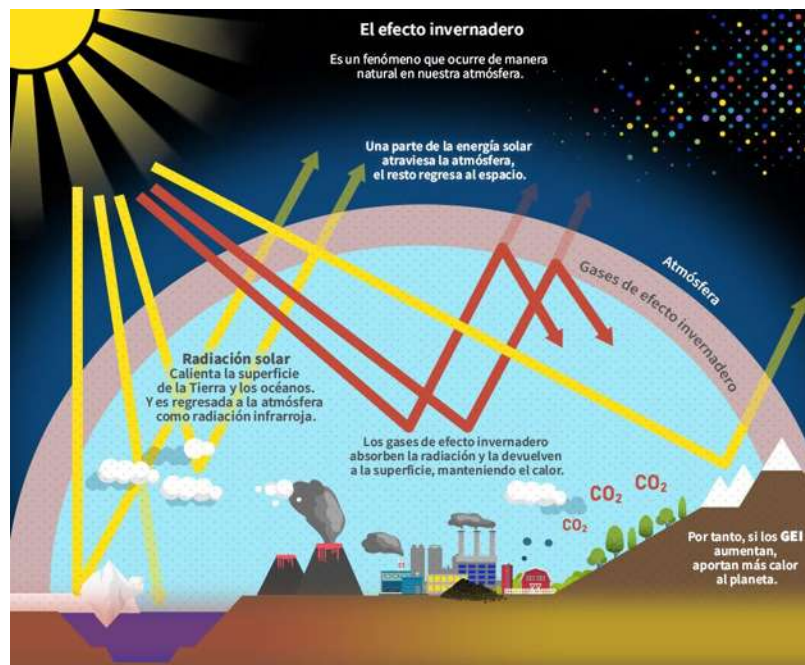


Figura 2.1 Diagrama ilustrativo del efecto invernadero en la Tierra. (Imagen: Shutterstock, Diseño: Bárbara Castrejón, DGDC-UNAM)

Este fenómeno incrementa la temperatura media de la superficie terrestre. En ausencia de este proceso natural, la temperatura promedio de la superficie del planeta se situaría por debajo del punto de congelamiento del agua; no obstante, su presencia hace posible la vida tal como se conoce. Sin embargo, las actividades

humanas principalmente la quema de combustibles fósiles y la eliminación de bosques han intensificado este proceso natural, dando lugar al calentamiento global (Figura 2.2).

Los gases más abundantes en la atmósfera, como el nitrógeno (que representa aproximadamente el 78% de la atmósfera seca) y el oxígeno (alrededor del 21%), ejercen una contribución mínima a este fenómeno. En contraste, el efecto invernadero está asociado a moléculas más complejas y mucho menos comunes, siendo el vapor de agua el gas de efecto invernadero más importante, seguido del dióxido de carbono (CO_2) (IPCC, 2007).



Figura 2.2 Efecto invernadero natural vs aumentado por el hombre.

2.3.1 CO_2

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas incoloro e inodoro, compuesto por carbono y oxígeno, cuyas emisiones se asocian de manera directa con el calentamiento global.

Este gas tiene fuentes antropogénicas y naturales. Dentro del ciclo natural del carbono, el CO_2 juega un rol principal en un gran número de procesos biológicos. En cuanto a las actividades humanas el CO_2 se emite especialmente, por el consumo de combustibles fósiles (carbón, petróleo y sus derivados y gas natural) y leña para generar energía, por la tala y quema de bosques y por algunos procesos industriales. Es este gas el que se utiliza como sistema de referencia para medir

otros gases de efecto invernadero, por lo que su potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en inglés) es 1 (Portilla, 2003).

Dentro de los gases de efecto invernadero asociados a actividades humanas, el CO₂ representa el principal contribuyente. Su concentración atmosférica ha aumentado de manera sostenida desde la era preindustrial, pasando de valores cercanos a 280 ppm hasta superar las 420 ppm en años recientes. De acuerdo con el IPCC, concentraciones tan elevadas no se habían registrado en los últimos cientos de miles de años, lo que refuerza su relevancia en el análisis del cambio climático (IPCC, 2007; Benavides & León, 2007).

En el tercer reporte del IPCC se estima que las concentraciones de CO₂ podrán aumentar en una gama total de 490 a 1260 ppm (entre un 75% a un 350%) por encima de la concentración del año 1750 (época preindustrial) para el final del año 2100 de acuerdo con seis escenarios socioeconómicos globales analizados. Con base en estas proyecciones principalmente se prevé un aumento en el promedio global de la temperatura de la superficie de la Tierra entre 1,4 °C y 5,8 °C un calentamiento de las áreas terrestres más rápido que el promedio global; un aumento en la precipitación media anual, con más lluvias y mayores variaciones anuales en algunas regiones y menores en otras regiones (los aumentos y las disminuciones serán generalmente de un 5% a un 10%); los glaciares y las capas de hielo continuarán disminuyendo su contenido de hielo y se estima un aumento proyectado en el nivel del mar de 9 cm a 88 cm entre 1990 y el 2100 (Benavides & León, 2007).

Las proyecciones más confiables muestran lluvias más intensas en algunas áreas junto a un mayor riesgo de sequías en latitudes medias y ciclones tropicales más intensos (aunque su frecuencia es difícil de predecir). Así como, temperaturas máximas más altas y días más calientes, junto con temperaturas mínimas más altas y menos días fríos (IPCC, 2001; Benavides & León, 2007).

Por tanto, para reemplazar el uso de combustibles fósiles y con ello disminuir los gases de efecto invernadero a lo largo del tiempo se ha propuesto el uso de energías renovables que no provoquen un aumento en emisiones de estos gases.

Las energías renovables son aquellas que son obtenidas de fuentes naturales y son inagotables o tienen la capacidad de renovación, algunas de ellas son: solar, eólica, etc., Estas energías renovables o también llamadas energías limpias tienen ciertas limitaciones, por lo general son de generación intermitente por ejemplo, la energía solar estará con mayor disponibilidad en el verano que es cuando menos requerimiento de energía tenemos, y estará limitada en invierno, sería muy importante poder almacenar la energía producida en verano y utilizarla en invierno o de otra manera poderla transportar en grandes distancias para su uso en otros lugares. Para mejorar estas limitaciones se ha investigado por ejemplo el desarrollo de baterías más eficientes que puedan almacenar la energía excedente de estas energías renovables y por otro lado la generación de H₂ verde para posteriormente ser almacenado en forma de CH₄ tomando el principio del power-to-gas.

2.4 Tecnologías Power To Gas (PtG)

El power-to-gas se ha propuesto como un sistema de almacenamiento energético de larga duración, con tiempos de descarga superiores a varias horas. (Amirmohammad & Ehsan,2024). Esta tecnología se basa en el principio de la electrólisis del agua, mediante el uso de electricidad para separar el H₂O en hidrógeno y oxígeno. Aunque el fundamento del proceso es conocido desde mediados del siglo XIX, las primeras plantas piloto comenzaron a desarrollarse a finales de la década de 1990 y principios de los años 2000. Los avances más relevantes se han registrado en los últimos años, impulsados principalmente por la creciente disponibilidad de energías renovables intermitentes (Lambert,2018).

Dentro del conjunto de tecnologías power-to-gas, el enfoque power-to-methane destaca por su capacidad de almacenamiento químico de energía a partir de CO₂ y H₂ para la producción de metano. Este proceso se considera multipropósito debido a que da solución a la reutilización de dióxido de carbono y el almacenamiento de H₂. Además, ofrece ventajas significativas en términos de transporte y almacenamiento, al aprovechar la infraestructura existente de redes de gas natural para la distribución de energía (Peters et al.,2019).

La integración de energías renovables a través del sistema power-to-gas y sus posibilidades de implementación de la tecnología se ilustran en la Figura 2.3.

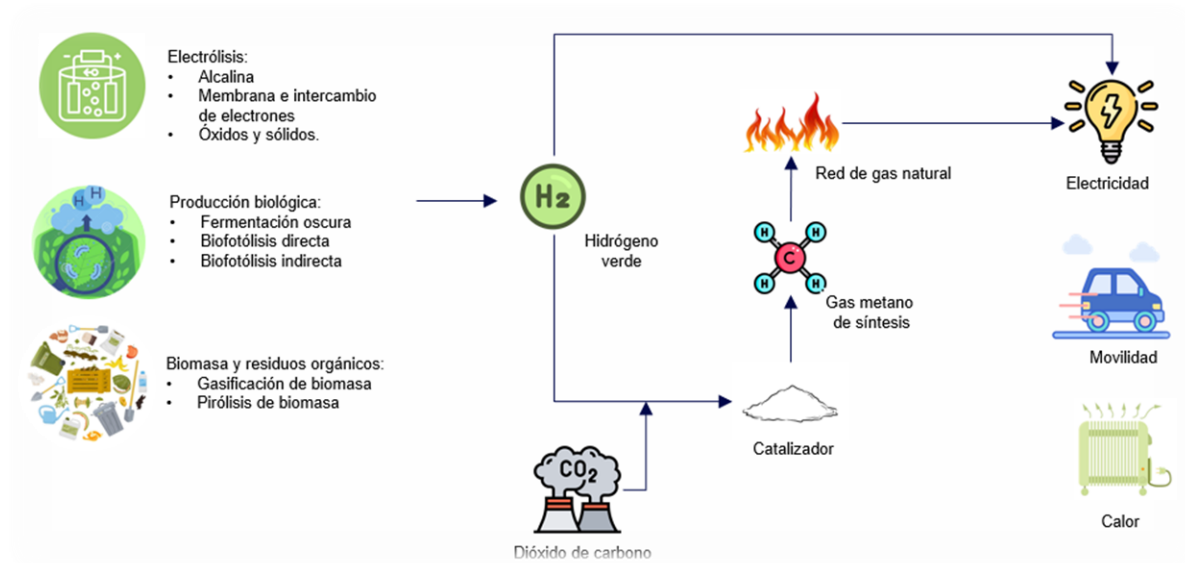


Figura 2.3 Concepto Power To Gas. Tomado y modificado de (Calvo,2016)

Primeramente, partimos de las fuentes de energía renovable para producir electricidad sin emisiones de CO_2 (Excedentes de energía como solar, eólica etc.), en una segunda etapa, la electricidad se usa para producir hidrógeno verde (H_2), esta producción de H_2 se realiza vía electrólisis del H_2O al aplicar un potencial eléctrico a dos electrodos (Schiebahn et al.,2015) y en la tercera etapa se necesita una fuente de dióxido de carbono (CO_2) para producir metano (CH_4) este CO_2 emana de fuentes de origen fósil, biomasa, procesos industriales o del aire, dicho CO_2 , es capturado y purificado por medio de aminas. Finalmente, el proceso catalítico se lleva a cabo en reactores que operan a temperaturas entre los 200 y 550 °C y en un intervalo de presión de 1 a 100 bar, con catalizadores que tengan una alta actividad y buena selectividad a la formación de metano (Götz et al.,2016).

2.5 Metanación de CO_2

2.5.1 Suministro CO_2 (Captura y almacenamiento)

El dióxido de carbono (CO_2) se describe como un gas incoloro con peso molecular de 44.01 g/mol, sus propiedades físicas se resumen en la tabla 1. El CO_2

es un compuesto inorgánico integrado por moléculas triatómicas, las cuales están constituidas por un átomo de carbono (C) y dos átomos de oxígeno (O₂), con un ordenamiento espacial con geometría lineal (figura 4). De acuerdo con la geometría simétrica y lineal, el CO₂ posee enlaces de C-O, donde ambos enlaces son polares como resultado de la presencia de la carga neta parcial de los átomos de carbono y oxígeno (Aresta et al., 2015).

La obtención de CO₂ ocurre principalmente a partir de la combustión de hidrocarburos alifáticos que son compuestos que contienen únicamente carbono e hidrógeno, que en presencia de calor reaccionan con el oxígeno molecular presente en el aire, induciendo así la oxidación del compuesto y obteniendo dióxido de carbono gaseoso y vapor de agua como se muestra en la figura 4 (Medina Valtierra, 2010).

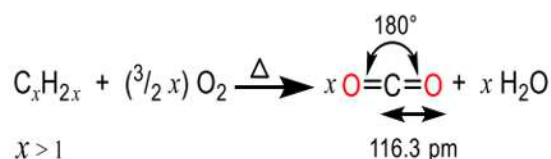


Figura 2.4: Síntesis del dióxido de carbono. Tomado de: (Ochoa-Garfias et al.,2024)

Es considerado un gas inerte debido a su baja reactividad a pesar de que estudios demuestran que puede ser considerado como un electrófilo fuerte (especie química que tiende a aceptar un par de electrones para formar un enlace químico), sin embargo, no es posible hacerlo reaccionar con una gran variedad de nucleófilos (especie química que tiene un par de electrones no compartidos y los dona para formar un enlace químico) ya que dichos procesos se encuentran desfavorecidos termodinámicamente (Li, Mayer, Ofial, & Mayr, 2020).

Debido a lo anterior, la reactividad del CO₂ es favorecida solo frente a compuestos con gran capacidad electrodonadora. Además, el CO₂ es soluble en agua en cantidades limitadas y forma ácido carbónico (H₂CO₃), que es un ácido débil que promueve la formación del ion carbonato ácido (HCO₃⁻), especie que tiene la capacidad de comportarse como un anfótero, es decir, puede actuar como ácido o como base en función de la especie química con la que reaccione (Ochoa-Garfias et al.,2024).

Tabla 2.1: Propiedades físicas del CO₂ (Sistema de Gestión INDURA S.A., 2018; Linde Group, 2020)

Propiedad	Valor
Estado físico	Gas incoloro
Peso molecular	44.01 g/mol
Densidad (15 °C, 1 atm)	1.87 kg/m ³
Densidad (0 °C, 1 atm)	1.98 kg/m ³
Temperatura de fusión	-56.6 °C
Temperatura de ebullición	-88.1 °C
Temperatura de sublimación (1 atm)	-78.5 °C
Presión de vapor (10 °C)	45.1 bar
Viscosidad (78 °C)	0.07 cP
Solubilidad del agua (20 °C, 1 atm)	1.45 kg/m ³
Momento dipolar	0 D

El término captura y almacenamiento de CO₂ (CAC) se refiere al conjunto de tecnologías que alcanzan la separación y la captura del CO₂ generado en procesos industriales y de generación eléctrica, y su posterior transporte hasta un lugar adecuado y seguro para su almacenamiento fijo. De esta manera se logra aislar el CO₂ de la atmósfera durante un periodo largo de tiempo. La captura de CO₂ consiste en la separación del CO₂ generado por la combustión de combustibles fósiles o de biomasa (Gayán & Pérez, 2019).

Con el objetivo de incrementar la eficiencia de captura y reducir los costes económicos de operación, se han generado tecnologías emergentes que compiten con los métodos estándar. Dentro de estas nuevas tecnologías se pueden nombrar los sistemas de ciclos sólidos, que son procesos que se efectúan a alta temperatura a partir de dióxido de carbono y óxido de calcio, permitiendo la separación del gas y una integración térmica. La implementación de adsorbentes sólidos como zeolitas, carbón activado o alúmina retienen el CO₂ y eventualmente el sólido es tratado para su posterior recuperación. El uso de membranas se ha implementado en procesos

de pre y post-combustión y su objetivo es separar el CO₂ de otros gases como el gas natural y la producción de N₂ puro a partir de aire (Alarcón Rodríguez, 2017).

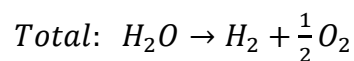
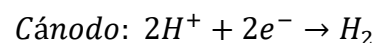
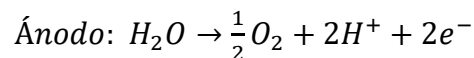
Los esquemas convencionales de captura de CO₂ después de la combustión requieren un absorbente capaz de capturar de manera eficiente el CO₂ de una mezcla en la que se encuentra en concentraciones entre el 4 y el 14% en volumen (Pires et al.,2011). Las tecnologías en desarrollo se centran en absorbentes líquidos, adsorbentes y membranas. La depuración de CO₂ mediante disolventes de amina acuosos es la más madura de las tecnologías de captura de CO₂ de poscombustión y se ha utilizado industrialmente desde 1930. En este proceso, el CO₂ se absorbe en una disolución de amina acuosa a temperatura ambiente. La disolución de amina se regenera separándola con vapor de agua a 100–120 °C, después de lo cual el agua se condensa para producir CO₂ puro (Rochelle,2009).

2.5.2 Suministro de H₂

2.5.2.1 Electrólisis

La tecnología power-to-gas puede ser implementada con el uso de la energía eléctrica (excedente) aportada por fuentes renovables para producir hidrógeno en un electrolizador (electrólisis del agua) y sintetizar este dióxido de carbono para la generación de metano.

En el proceso de electrólisis del agua, el reactivo es agua, que se disocia en hidrógeno y oxígeno bajo la influencia de corriente continua según la siguiente reacción:



Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica compuesta fundamentalmente por: el electrolito, el ánodo y el cátodo que van generalmente separados por una membrana o diafragma. El aporte de energía genera una diferencia de potencial entre los electrodos que hace que los iones sean atraídos por el electrodo de carga opuesta.

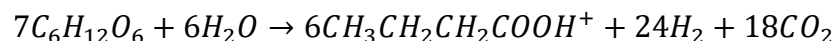
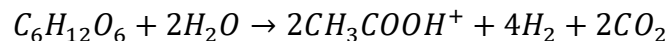
Hay varias tecnologías de electrólisis de agua disponibles, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial; se diferencian principalmente en términos del tipo de electrolito utilizado en las celdas. Los tres tipos principales de electrolizadores de agua actualmente disponibles comercialmente son un electrolizador de agua alcalina (AWE), una celda de membrana de intercambio de protones (PEM) y una celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC) (Grigoriev et al., 2020).

De los tres tipos de tecnologías de electrólisis consideradas, para la obtención de H₂ en las plantas de power-to-gas, la electrólisis alcalina es la tecnología más madura y mejor comprendida, estando disponible comercialmente durante décadas (Kreuter et al., 2008). Según los fabricantes, los electrolizadores alcalinos pueden funcionar entre el 20 y el 100% de la capacidad de diseño, y es posible una operación de sobrecarga de hasta el 150%. Esta ventana de operación hace que los electrolizadores alcalinos sean una buena opción para sistemas power-to-gas que estén acoplados con una fuente de alimentación fluctuante e intermitente.

2.5.2.2 Producción biológica

2.5.2.2.1 Fermentación Oscura

La producción de hidrógeno por este método está dada por bacterias anaeróbicas que crecen en oscuridad y usan sustratos ricos en carbohidratos. Los subproductos de la fermentación lo constituyen los ácidos acético y butírico, con lo que los rendimientos prácticos de hidrógeno en la fermentación oscura están alrededor de 2 mol H₂/mol glucosa (Levin et al., 2004).

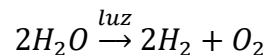


Las fermentaciones pueden realizarse a distintas temperaturas, desde mesófilas (25–40 °C) hasta termófilas (>50 °C) (Zhang et al., 2003; Lin & Chang, 2004), generando biogás compuesto por H₂, CO₂, CO, H₂S y, en algunos casos,

CH₄. Entre las bacterias más conocidas productoras de hidrógeno se encuentran especies de los géneros *Enterobacter*, *Bacillus* y *Clostridium* (Reith et al., 2003; Levin et al., 2004). La eficiencia en la producción de H₂ depende de factores del proceso como el pH, el tiempo de retención hidráulica (HRT) y la presión parcial del gas. Además, la formación de productos varía según las condiciones de crecimiento de los microorganismos. Compuestos como etanol, butanol y lactato contienen hidrógeno aún no liberado; por ello, para maximizar la producción de H₂, el metabolismo bacteriano debe orientarse hacia la síntesis de ácidos grasos volátiles (VFA) (Chen et al., 2005; Lee et al., 2006; Lin & Chen, 2006).

2.5.2.2.2 Biofotólisis directa

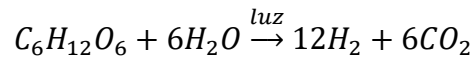
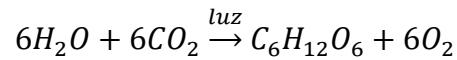
La biofotólisis directa consiste en la producción fotosintética de hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) a partir de agua mediante microorganismos como las algas verdes. Para inducir esta vía metabólica, las algas se someten a una etapa de incubación anaeróbica y en oscuridad que activa hidrogenasas reversibles e irreversibles, enzimas responsables de reducir protones a hidrógeno molecular (Daday et al., 1977; Melis & Happe, 2001; Weissman & Benemann, 1977; Jorquera et al., 2003; Levin et al., 2004).



El principal reto del proceso es que las hidrogenasas son extremadamente sensibles al oxígeno, el cual se genera simultáneamente durante la fotosíntesis. Por ello, se emplean estrategias de separación temporal en las que primero ocurre la fotosíntesis normal y posteriormente una fase anaeróbica iluminada donde se produce H₂. Esta etapa debe realizarse en medios deficientes en azufre para desactivar el fotosistema II (complejo responsable de la fotólisis del agua y la liberación de oxígeno) y evitar la inhibición enzimática. Dicho enfoque ha sido ampliamente estudiado en *Chlamydomonas reinhardtii* (Zhang & Melis, 2002; Levin et al., 2004).

2.5.2.2.3 Biofotólisis indirecta

En la biofotólisis indirecta, cianobacterias y algas verdeazules fijan CO_2 en compuestos ricos en hidrógeno durante la fotosíntesis y posteriormente liberan H_2 cuando se incuban bajo condiciones anaeróbicas (Dutta et al., 2005; Kovács et al., 2006). Este proceso implica dos sistemas: uno para el crecimiento fotosintético y otro para la producción de hidrógeno.



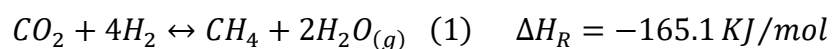
En las cianobacterias, la nitrogenasa es la principal enzima generadora de hidrógeno, mientras que las hidrogenasas captadoras y bidireccionales participan en la oxidación o síntesis de H_2 . La eficiencia del proceso depende fuertemente de la intensidad lumínica y varía entre especies; no obstante, las tasas de producción son bajas ($\approx 13 \mu\text{L}/\text{mg}$ peso seco/h) (Jeffries et al., 1978). Además, la presencia de oxígeno inhibe tanto la nitrogenasa como las hidrogenasas, por lo que su eliminación es esencial para la producción de hidrógeno (Kapdan & Kargi, 2006).

2.6 Reacción de metanación y sus condiciones termodinámicas

Las investigaciones sobre metanación de CO_2 tienen una historia de más de 100 años y actualmente está atrayendo nuevamente la atención debido al cambio climático, la finitud de los combustibles fósiles y un sistema energético variable con una alta proporción de energías renovables (Rönsch et al., 2016).

La reacción de metanación también llamada como reacción de Sabatier, fue reportada por primera vez por los científicos Paul Sabatier y Jean-Baptiste Senderens en 1902 (Senderens & Sabatier, 1902), sin embargo, su uso comenzó a ganar interés en la década de 1970, cuando Lunde y Kester, (1974) (Peter & Frank, 1974) la implementaron con éxito a escala de laboratorio. Desde entonces, este proceso se ha utilizado con el objetivo de producir combustible sintético, como método para lograr el almacenamiento de energía renovable a través de aplicaciones tomando principios del power-to-gas (Pérez, 2020).

La reacción de metanación (1) es una reacción reversible, catalítica y exotérmica que se lleva a cabo entre 200-500 °C y entre 1-30 bar (1).



$$\Delta G = -130.8 \text{ KJ/mol} \quad (298K)$$

Para obtener la mayor selectividad de CH₄ en la reacción es necesario evitar la producción de subproductos producidos por reacciones secundarias. La siguiente tabla (Tabla 2) muestra las posibles reacciones involucradas en el proceso de metanación de óxidos de carbono.

Tabla 2.2: Posibles reacciones implicadas en la metanación de óxidos de carbono.

(Tomado y modificado de: (J. Gao et al.,2012))

Tipo de reacción	Fórmula de la reacción	$\Delta H_{298K}(\text{KJ/mol})$
Metanación de CO	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206.1
Metanación de CO ₂	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165.0
Reformado inverso de metanación de CO ₂	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	-247.3
Reacción de Boudouard	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	-172.4
Water-gas shift (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41.2
Craqueo de metano	$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$	74.8
Reducción de CO	$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$	-131.3
Reducción de CO ₂	$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$	-90.1

La reacción de Sabatier es altamente exotérmica, con una energía libre estándar de $\Delta G_{298K} = -130.8 \text{ kJ/mol}$, lo que implica que, desde el punto de vista termodinámico, es más favorable a bajas temperaturas. En teoría, estas condiciones permiten alcanzar conversiones casi completas de CO₂ y una elevada selectividad hacia metano (CH₄). No obstante, a temperaturas reducidas la reacción presenta limitaciones cinéticas, lo que ralentiza el proceso. Por esta razón, en aplicaciones prácticas se emplea un intervalo de operación entre 200 y 500 °C, donde se equilibra adecuadamente la termodinámica con la velocidad de reacción. Cuando se superan

los 500 °C, se favorece la aparición de reacciones secundarias como la reacción de desplazamiento de gas de agua (RWGS), no deseada en el contexto de la metanación. Por ello, este proceso rara vez se estudia a temperaturas superiores a los 500–600 °C.

Además, debido a que el número de moles en los productos es menor que en los reactivos, el equilibrio se desplaza hacia la formación de metano a presiones elevadas, de acuerdo con el principio de Le Châtelier. Sin embargo, el uso de alta presión representa un costo económico considerable, por lo que en muchos estudios experimentales se opta por operar a presión atmosférica (Kangas et al., 2017). Además, cabe destacar que la reducción completa del CO₂ (estado de oxidación +4) a metano (estado de oxidación -4) implica la cesión de 8 electrones, es decir, es necesario superar una elevada barrera cinética (Ghaib & Ben-Fares, 2018; Bermejo, 2021).

2.6.1 Mecanismos de reacción

La reacción de metanación de CO₂ puede llegar a parecer una reacción simple. No obstante, la naturaleza de los compuestos intermediarios y pasos que la componen hacen de esta una compleja reacción química.

Por este motivo, se han propuesto dos rutas para la reacción de metanación de CO₂ mecanismo asociativo y disociativo.

2.6.1.1 Metanación de CO₂ asociativa (ruta I)

El primero de ellos sugiere la adsorción de CO₂ junto con especies de H_{ad} (ver Figura 5), formando especies oxigenadas. En contacto con la superficie, el CO₂ forma especies carbonato que luego se hidrogenan para formar bicarbonatos (HCO_{3ad}) hasta generar el intermediario formiato (HCOO_{ad}), el cual es esencial para la generación de CH₄ (Miao et al., 2016; Westermann et al., 2015; Solís & Fierro, 2019). Esta ruta fue estudiada con un catalizador de Pd/Al₂O₃ identificando las bandas de los modos vibracionales de las especies formiato a 1376, 1393 y 1593 cm⁻¹ (Solís & Fierro, 2019; Wang et al., 2015).

2.6.1.2 Metanación de CO₂ disociativo (ruta II)

El segundo posible mecanismo describe una adsorción disociativa de CO₂ en CO_{ad} y O_{ad} como los principales intermediarios de esta ruta de metanación (ver Figura 5) y cuya activación se da sobre la partícula metálica, luego prosigue la reacción disociativa a C_{ad} y O_{ad}, hasta su posterior hidrogenación a CH₄ y H₂O (Miao et al.,2016; Solís & Fierro,2019; Shahul et al.,2018) siendo una reacción análoga a la hidrogenación de CO. La formación de la especie CO_{ad} se ha comprobado por medio de la reacción de metanación de CO₂ sobre Rh/Al₂O₃ a través de espectroscopia infrarroja, identificando las bandas del estiramiento del enlace C-O (2092, 2048 y 2024 cm⁻¹), las vibraciones simétricas y asimétricas del C-O (2092 y 2024 cm⁻¹) y a la banda de 2048 cm⁻¹ asociada a la unión directa del CO con el metal (Solís & Fierro,2019; Beulus et al.,2012). También se ha sugerido que luego de la adsorción disociativa sobre la partícula metálica, el CO_{ad} puede migrar al soporte donde se puede convertir en metano siguiendo la ruta del formiato (ruta III) (Solís & Fierro,2019; Eckle et al.,2011).

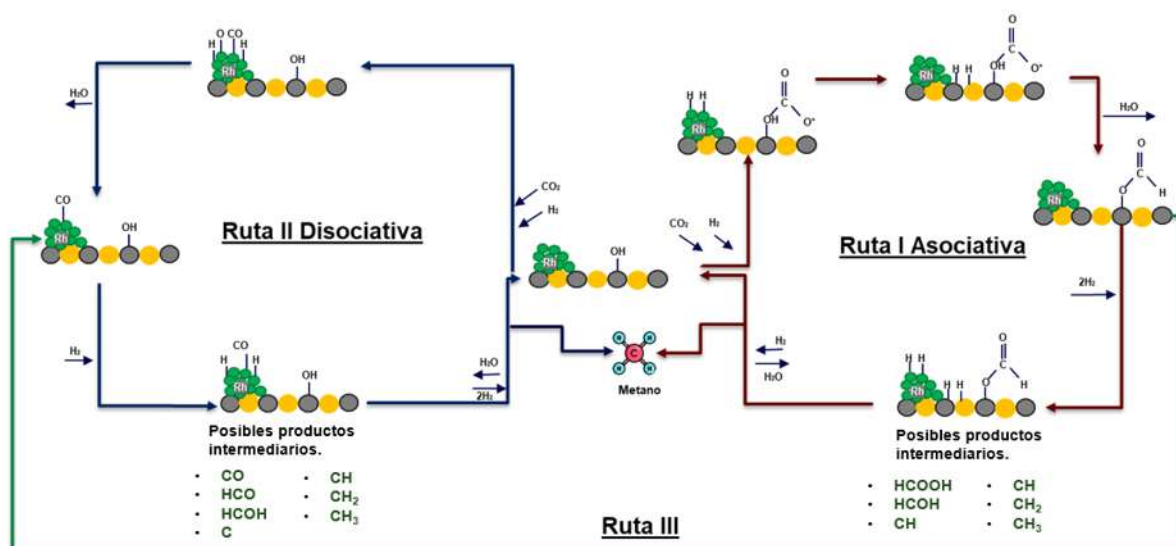


Figura 2.5: Mecanismos de reacción para la reacción de metanación de CO₂

(Tomado y modificado de : Solís-García, et al.,2022)

2.7 Catálisis para la metanación de CO₂

Como se ha indicado, la reacción de CO₂ con H₂ para generar CH₄ presenta fuertes limitaciones cinéticas, ya que la reducción del átomo de carbono a CH₄ es un proceso que involucra 8 electrones, por lo que se hace necesaria la utilización

de un catalizador que permita alcanzar selectividades y velocidades de reacción aceptables (Pérez,2020).

La actividad de los catalizadores de metanación está asociada con la cantidad de metal presente en la superficie, así como con la dispersión metálica. La selección y concentración del elemento activo en los catalizadores de metanación son establecidas por la concentración de óxido de carbono a reaccionar y por el grado de conversión requerido.

Además, la actividad de un sistema catalítico está influenciada por el material de soporte. Seleccionar el material adecuado es, por lo tanto, un factor fundamental para lograr una metanación eficiente. El tipo de soporte usado en los catalizadores de metanación tiene un importante papel en el comportamiento de los catalizadores ya que afecta a las interacciones fase activa-soporte, a la dispersión de las fases activas y por ende afecta a la actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores (Pérez,2020). Muchos autores propusieron que una parte de los mecanismos de reacción pueden ocurrir en el soporte o en los sitios interfaciales entre el metal y el soporte, mientras que se supone que el H_2 siempre se disocia en el metal (Yang et al.,2020).

La reacción de metanación de CO_2 debe realizarse en presencia de un catalizador, preferiblemente a bajas temperaturas (González,2020).

En el estudio realizado por Younas M. et al. (2016) se definió el orden de actividad y selectividad a CH_4 para varios metales en la metanación de CO_2 , obteniendo los siguientes resultados:

Actividad: Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd > Ag > Au
Selectividad a CH_4 : Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo > Ag > Au

Como se puede observar, el Ru, Rh y Ni logran alta actividad. Sin embargo, el Pd presenta la mayor selectividad hacia metano. No obstante, los catalizadores basados en Ni son los más utilizados en esta reacción, ya que presentan una buena actividad catalítica, estabilidad y un menor costo frente a las otras alternativas, como

el Ru o el Pd (Mei-Ting et al., 2014), pero la alta energía de activación requerida para lograr una mayor conversión a CH_4 a bajas temperaturas es complicado de conseguir en este tipo de catalizadores. Su gran problema es la desactivación que sufren a bajas temperaturas, tal desactivación ocurre por la interacción de partículas de níquel con monóxido de carbono.

Por otro lado, el Ru tiene otras características positivas, como una alta selectividad hacia CH_4 a bajas temperaturas y alta resistencia a la oxidación en atmosferas oxidantes (Hu et al., 2007). Entre los metales nobles investigados para la metanación de CO_2 el Rh y el Ru, soportados sobre diferentes óxidos metálicos son regularmente usados. Los otros metales nobles como Pd y Pt también son usados, pero son materiales menos apropiados para la metanación de CO_2 .

En general, el rol que cumple cada uno de los componentes de los catalizadores heterogéneos preparados para la metanación de CO_2 puede distinguirse de manera clara. La fase metálica es capaz de reducirse, adsorbiendo disociativamente el H_2 de la corriente de alimentación y permitiendo que este reaccione hidrogenando el CO_2 . El soporte, por otro lado, es el responsable de dispersar la fase metálica eficiente y adicionalmente debe ser un buen adsorbente de CO_2 facilitando su contacto con el H_2 disociado (Carrillo, 2013).

Es muy importante poder elegir un buen método de síntesis para el material, ya que en ella está involucrada el obtener una apropiada estructura cristalina, el rendimiento catalítico, la dispersión del metal y la posible cantidad de carga de metal.

Existen muchos tipos de síntesis, sin embargo, este proyecto se enfoca en el método sol-gel asistido por el proceso solvotermal, mediante el método sol-gel los precursores en polvo pueden mezclarse suficientemente a nivel molecular, sumado a esto al ser asistido por un proceso solvotermal le aporta una mayor pureza y alta homogeneidad (Ding et al., 2018), por lo tanto se espera obtener sólidos con buena homogeneidad, alta pureza, buena cristalinidad, morfología controlada y buena distribución del tamaño de partícula.

En función de lo anterior, es fundamental comprender la función específica de cada componente del catalizador, así como los factores estructurales que determinan su desempeño en la metanación de CO_2 , los cuales se abordan en las siguientes secciones.

2.7.1 Rodio como fase activa

La fase activa es la sustancia catalítica que produce la aceleración a la reacción química y constituye la parte esencial del catalizador, al ser el elemento que determina la interacción de las especies. Esta fase puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, si bien, se caracteriza porque ella sola puede llevar a efecto la reacción en las condiciones establecidas. No obstante, puede presentar un costo muy alto, como en el caso del rodio, por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

Las nanopartículas de rodio (Rh) soportadas son ampliamente consideradas como uno de los catalizadores más activos y químicamente estables para la metanación de CO_2 a baja temperatura debido a su capacidad para disociar hidrógeno (Alam et al., 2021).

En la superficie del rodio (Rh), las moléculas de H_2 pueden adsorberse física o químicamente. Esta adsorción puede debilitar los enlaces H-H en el H_2 , para después disociarse homolíticamente en dos átomos de hidrógeno, cada uno con un electrón desapareado, los radicales de hidrógeno resultantes, son altamente reactivos y reaccionan con el CO_2 para la formación de metano (Carrillo, 2013).

El control de la selectividad en los catalizadores de Rh depende críticamente del entorno del soporte. Estudios detallados indican que la producción de CO a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) se activa sistemáticamente a temperaturas más bajas a medida que aumenta la Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno (OSC) del soporte. Un soporte con una OSC excesivamente alta, promueve la RWGS a expensas de la formación de CH_4 . Este fenómeno subraya que el diseño exitoso del catalizador de Rh no puede ser independiente; requiere un control meticuloso de las propiedades redox del soporte

para mantener la selectividad hacia el metano en el intervalo de operación industrialmente relevante (Botzolaki et al., 2020).

En cuanto a la resistencia al vapor de agua, un subproducto inevitable de la metanación, los estudios han demostrado que catalizadores de Rh soportados en óxidos estables, como la zirconia cúbica (ZrO_2), mantienen una excelente estabilidad incluso en presencia de vapor de agua (Ayala-Flores et al., 2025). Esto contrasta con los sistemas basados en Ni, donde la presencia de vapor puede inducir una mayor sinterización o reducir la capacidad de adsorción del CO_2 en catalizadores de Ru (Porta et al., 2021).

En este sentido, aunque el Rh presenta una alta actividad intrínseca y una notable estabilidad frente al vapor de agua, su desempeño catalítico depende en gran medida del soporte que lo acompaña. Este no solo influye en la dispersión y accesibilidad de las partículas metálicas, sino también en las propiedades ácido-base y redox del sistema, factores determinantes en la adsorción y activación del CO_2 .

2.7.2 ZrO_2 como soporte

El soporte constituye la matriz sobre la cual se dispersa la fase activa y el que permite maximizar sus propiedades catalíticas. Puede ser poroso y por ende presentar un área superficial específica por gramo elevada.

El ZrO_2 , posee propiedades superficiales ácidas, básicas, oxidantes y reductoras. Estas características cambian en forma dependiendo de la temperatura de pretratamiento y el método de preparación (Sabaj, 2010). La zirconia ha presentado un especial interés como material de soporte, en una amplia variedad de sistemas catalíticos. En muchos casos, este interés puede atribuirse a por lo menos una de las siguientes propiedades del material (Denkewicz et al., 1990; Álvarez Guzmán, 1993):

1. Como agente catalítico, incrementa la interacción única entre la fase activa y el soporte, lo cual se manifiesta tanto en la actividad como en la selectividad del sistema.

2. Es más inerte químicamente que los soportes clásicos (Al_2O_3 , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$).
3. Es el único óxido de metal sencillo que tiene la posibilidad de poseer cuatro propiedades químicas: acidez o basicidad, así como capacidad reductora u oxidante.

En este contexto, resulta relevante considerar que la coordinación de los cationes Zr^{4+} y la gran variedad de sitios catalíticos activos existentes sobre la superficie del ZrO_2 [grupos OH^- básicos de Brönsted, pares ácido-base coordinativamente insaturados ($\text{Zr}^{4+} - \text{O}^2$) y sitios ácidos de Lewis (Zr^{4+})] influyen directamente en la adsorción del CO_2 y CO , y que dichas características dependen de la fase cristalográfica del material (Sanguineti, 2016).

El ZrO_2 es un material policristalino que puede presentarse en tres fases cristalinas principales: monoclinica (m), tetragonal (t) y cúbica (c), cada una con propiedades estructurales distintas que influyen directamente en su comportamiento catalítico. Habitualmente, tanto la m- ZrO_2 como la t- ZrO_2 , o sus combinaciones, se han empleado como soportes en catalizadores de Rh para la metanación de CO_2 (Ayala-Flores et al., 2025; Iizuka et al., 1982; Lizandra et al., 2021; Solís-García et al., 2022).

Se ha reportado que la fase cúbica de la ZrO_2 puede favorecer la metanación de CO_2 mediante la vía del formiato, evitando así la formación de CO a través de la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS). En contraste, la t- ZrO_2 puede transformarse espontáneamente a la fase monoclinica cuando se somete a temperaturas moderadas (65 – 400 °C) en presencia de vapor de agua, lo que ocasiona pérdida de dispersión metálica y sinterización de las especies de Rh (Guo, 2000). Como consecuencia, disminuye la contribución del rodio a la actividad global de la metanación de CO_2 . Por otro lado, se ha demostrado que la c- ZrO_2 mantiene su estabilidad estructural bajo condiciones de reacción y es resistente a la transformación inducida por vapor de agua (Bechepeche et al., 1999).

En consecuencia, la estabilización de la fase cúbica de la ZrO_2 se considera una estrategia prometedora para mejorar la durabilidad y el rendimiento de los catalizadores de Rh en la metanación de CO_2 .

2.7.3 MgO como promotor

La estabilización de la fase cúbica del ZrO_2 se ha observado a altas temperaturas, cuando se incorporan bajas proporciones de CaO , MgO y Y_2O_3 para la preparación de óxidos binarios, como CaO-ZrO_2 , MgO-ZrO_2 o $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. En estos sistemas de zirconio dopado con CaO , MgO o Y_2O_3 , la mejora de la estabilidad de la fase cúbica se debe a la aparición de vacantes de oxígeno, (Zhu and Yan., 1997; Carruso et al., 1997) lo que ocurre como consecuencia de la incorporación de cationes divalentes y trivalentes (Murakami et al., 1997; Liu et al., 1988; Tsubakino et al., 1993). Las vacantes de oxígeno formadas en los óxidos binarios crean tensiones en la red y defectos cristalinos en la estructura cristalina. Así, el tamaño crítico de partícula para la transformación aumenta, lo que lleva a que la fase cúbica sea estable en un intervalo mayor de temperatura (Murakami et al., 1997; Liu et al., 1988).

2.8 Método sol-gel

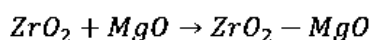
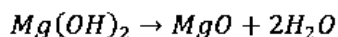
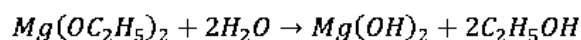
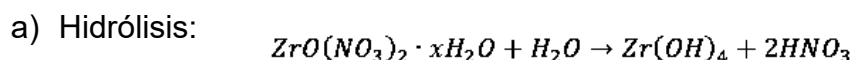
La ruta sol-gel se basa en una mezcla de reactivos líquidos a nivel molecular. La cual permite obtener materiales más homogéneos incluso a temperatura ambiente con una alta pureza, la formación de fases cristalinas a partir de las propiedades esenciales de los geles y la posibilidad de dopaje controlado y homogéneo. Sin embargo, también tiene algunas desventajas como lo es el alto costo de los precursores, largos procesos de síntesis y presencia de grupos hidrófilos y carbón residuales (Brinker ,1990).

Un sol es una suspensión estable de partículas sólidas en un líquido. Para que exista un sol deben actuar sobre las partículas fuerzas que contrarresten la fuerza de gravedad. Para conformar los soles se utiliza comúnmente agua o una mezcla de ella con un alcohol (Pérez,2023).

Un gel es un sistema coloidal que consiste en dos fases, la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida, este gel está formado por partículas

coloidales que son suspensiones en las cuales la fase se encuentra dispersa y es tan pequeña que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por las fuerzas de corto alcance tales como atracciones de Van der Waals y cargas superficiales (Toral, 2015).

Dicho lo anterior el método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos mediante la reacción química de una solución homogénea compuesta por un precursor (alcóxido), solvente (alcohol), agua y un catalizador de hidrólisis (ácido o base). El proceso sol-gel ocurre en dos principales etapas, hidrólisis y condensación, las cuales permiten el crecimiento de conglomerados que se unen entre sí para dar lugar a un único conglomerado de gran tamaño al que se denomina gel. La gelación es la transición de una solución a un sólido, involucrando la hidrólisis y condensación de los alcóxidos (ver reacciones a y b) (García, 1999).



En algunas ocasiones es posible controlar el grado de gelación usando la cantidad apropiada de agua. Empíricamente se ha encontrado que otros parámetros pueden afectar el proceso de gelación: tipo de solvente, temperatura, tipo de ligando, el valor de pH y la velocidad de adición del agua.

En la selección de un alcóxido y un solvente, usualmente un alcohol, se debe tomar en cuenta la reacción entre ellos. Los alcóxidos tienden a reaccionar con todos los hidróxidos, sustituyendo su grupo alcoxi. Los alcóxidos con diferente grupo alquil presentan reactividad distinta con agua. También es posible ajustar la velocidad de gelación usando diferentes solventes (Yi & Sayer, 1991).

2.8.1 Método EISA (Evaporation Induced Self-Assembly)

El método EISA permite preparar películas delgadas o partículas mesoporosas ordenadas. Este método consiste en una solución homogénea, por ejemplo, silica soluble y surfactante que es preparada en presencia de etanol o de otros solventes volátiles y agua con relación $C_0 \ll CCM$ (donde C_0 =Concentración inicial; CMC = concentración critica micelar), la posterior evaporación preferencial del etanol concentra la película en el surfactante y especies de silica.

Posteriormente, un progresivo incremento en la concentración del surfactante conduce el autoensamblaje de micelas silica-surfactante que llevan a una organización final de mesofases cristalinas líquidas. Mediante la variación de la relación molar inicial de alcohol/agua/surfactante es posible obtener diferentes mesoestructuras. Cuando se preparan mesoestructuras, vía EISA, se deben considerar varios parámetros que influyen en el proceso de autoensamblaje. Estos parámetros han sido divididos en dos categorías (Grosso et al., 2004):

A) Parámetros químicos, relacionados con las reacciones sol-gel-hidrólisis-condensación y las cantidades relativas del surfactante y precursor inorgánico.

B) Los parámetros de proceso, relacionados con la difusión de alcohol, agua, catalizador (HCl, HNO₃, H₂SO₄) hacia o desde la solución.

Los parámetros de proceso juegan un papel crítico una vez que la solución inicial es depositada para su posterior envejecimiento. La evaporación de los componentes volátiles se da en la interfase aire-solución cuando la solución templante-precursor inorgánico es depositada en una caja Petri. En este punto, la evaporación preferencial de las especies volátiles ocurre en la interfase aire-solución.

La evaporación gradual de las especies volátiles da lugar a un incremento de la concentración de surfactante y silica en la película. En algún momento, la concentración del surfactante alcanza la concentración crítica micelar (CMC)

permitiendo la formación de micelas con la formación subsecuente de la mesoestructura organizada (Raman et al., 1996).

2.9 Método hidrotermal

La síntesis hidrotermal se refiere a la inducción de reacciones químicas en presencia de un disolvente dentro de un sistema cerrado, esta inducción se realiza mediante el calentamiento del sistema hasta temperaturas que sobrepasan el punto de ebullición del disolvente y se mantiene así durante un periodo de tiempo determinado, esto genera condiciones de alta presión y temperatura que promueven la reacción (Li, Wu&Wu,2016).

Así los productos de la síntesis hidrotermal se forman directamente en la solución para después obtenerse como precipitado, con este método se pueden producir materiales que presenten características muy variadas en composición, estequiometría, cristalinidad, morfología y tamaño. La gran ventaja de este método es que los parámetros de la síntesis (como temperatura, pH, aditivos, tiempo de reacción o grado de llenado) se pueden variar fácilmente para adecuar las condiciones de reacción y con ello tener control sobre las características finales del material (Sōmiya&Roy,2000).

La síntesis se denomina “hidrotermal” cuando el disolvente empleado es agua, por el contrario, se denomina “solvothermal” cuando se usa un medio no acuoso.

Generalmente se recurre a este método de síntesis cuando los precursores no alcanzan la solubilidad requerida en el medio acuoso, cuando el agua afecta o reacciona con el producto o cuando el propio disolvente participa en la reacción (Rabenau, 1985; Li et al., 2016).

Otra ventaja de la técnica hidrotermal es que se puede hibridar con otras técnicas para mejorar el control de las condiciones inducidas y con ello la fabricación de materiales nuevos y de mayor calidad tal es el caso del método sol-gel asistido por hidro-solvothermal.

Como un método novedoso para preparar polvos de óxido, el proceso sol-gel asistido hidro-solvothermal tiene las ventajas dobles tanto del método sol-gel como del hidrotermal, y se ha vuelto atractivo en la última década debido a su ventaja inherente, como buena homogeneidad, alta pureza, buena cristalinidad, morfología controlable y distribución estrecha del tamaño de partícula de los polvos obtenidos (Ding et al., 2018).

2.10 Método de impregnación

Esta técnica consiste en adicionar la fase activa al soporte previamente sintetizado por precipitación o sol-gel. El proceso requiere que el soporte esté en contacto con el precursor metálico en solución que usualmente es una sal, después, el soporte impregnado permanece en añejamiento y finalmente es secado y calcinado.

Uno de los procesos de impregnación más usados es el método llamado “humedad incipiente”, el cual consiste en impregnar el soporte con un volumen de solución que no exceda el volumen de poro. El proceso de impregnación por humedad incipiente es un método muy sencillo y capaz de reproducir la dispersión de la fase activa (Pinna, 1998).

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis de los soportes

Para la síntesis de los soportes de los catalizadores Rh/ZrO₂-MgO, se diseñaron y evaluaron dos rutas utilizando el método sol-gel. En ambas, se incorporó el surfactante Pluronic P-123 siguiendo los principios del método EISA (Evaporation-Induced Self-Assembly), con el objetivo de promover una organización mesoestructurada. Además, el proceso fue asistido mediante tratamiento hidrosolvotermal, con el fin de favorecer la formación de estructuras más cristalinas y estables.

La metodología empleada toma como referencia el procedimiento reportado por Abd Rahman et al., 2019. No obstante, se realizaron diversas modificaciones con el fin de adaptarla a los objetivos de esta investigación. Entre las principales variaciones se encuentran la relación molar P-123/Zr, los tiempos de síntesis, la forma de incorporación del promotor MgO, las concentraciones de los precursores y el momento del ajuste de pH. Estas modificaciones permitieron explorar el efecto de las condiciones de síntesis sobre las propiedades estructurales del soporte y su influencia en el desempeño catalítico.

Los materiales obtenidos se dividieron en dos grupos, según la temperatura de calcinación: 450 °C y 600 °C. Cada grupo consta de tres catalizadores distintos: un control sin contenido de MgO, y dos muestras sintetizadas por rutas distintas. La Ruta 1 corresponde a la incorporación secuencial de los precursores de ZrO₂ y MgO, mientras que en la Ruta 2, ambos precursores se mezclan desde el inicio del procedimiento. Esta estrategia experimental permite comparar el efecto de la temperatura de calcinación y del método de incorporación del MgO en las propiedades del soporte y del catalizador final.

3.1.1 Síntesis del soporte control

Se preparó una solución hidroalcohólica compuesta por 40 % etanol y 60 % agua, en la cual se disolvió oxinitrato de circonio (IV) hidratado [ZrO (NO₃)₂·xH₂O] a una concentración final de 0.1 M, junto con el surfactante Pluronic P-123 en una

proporción molar de 0.3 (P-123/Zr). Esta solución se agitó a 800 rpm y temperatura ambiente durante 15 minutos para favorecer su homogeneización. Posteriormente, se ajustó el pH a 9 mediante la adición de una solución de hidróxido de amonio 0.1 M, y se continuó con la agitación durante 1 hora a 800 rpm y 25 °C.

El gel obtenido fue transferido a una autoclave de acero revestida con teflón, la cual se selló e introdujo en una estufa a 120 °C durante 24 horas. Finalizado este tiempo, el gel fue lavado con agua desionizada y secado nuevamente a 120 °C por 24 horas adicionales. Finalmente, el material se sometió a calcinación a 450 °C o 600 °C, según el tratamiento térmico correspondiente.

3.1.2 Síntesis del soporte ruta 1 (separados) 90% ZrO₂-10% MgO.

Para iniciar la síntesis del material, se prepararon dos soluciones. La primera consistió en una disolución hidroalcohólica al 40 % etanol y 60 % agua, que contenía oxinitrato de circonio (IV) hidratado $[ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O]$ como precursor de ZrO₂, con una concentración de 0.1 M. A esta solución se le añadió el surfactante Pluronic P-123 en una proporción molar de 0.3 (P-123/Zr). La mezcla se agitó a 800 rpm a temperatura ambiente durante 15 minutos para asegurar su homogeneización (solución S1). Posteriormente, se ajustó el pH a 9 mediante la adición de una solución de hidróxido de amonio 0.1 M (S2). Este ajuste alcalino favorece la formación de estructuras tridimensionales y especies polinucleares. La solución se mantuvo en agitación durante 1 hora a 800 rpm y 25 °C.

Transcurridos 45 minutos desde el inicio de la agitación de la solución S2, se preparó una segunda solución (S3), consistente en una disolución acuosa 0.1 M de etóxido de magnesio $[Mg (OC_2H_5)_2]$, precursor de MgO. Esta segunda solución se agitó a 800 rpm y 25 °C durante 15 minutos, y posteriormente se añadió por goteo a la solución S2, manteniéndose la agitación durante 30 minutos más en las mismas condiciones. Finalizado este tiempo, se interrumpió la agitación.

El gel resultante se transfirió a una autoclave de acero revestida con teflón, la cual fue sellada e introducida en una estufa a 120 °C durante 24 horas. Una vez completado este período, el gel fue retirado, lavado con agua desionizada y secado nuevamente a 120 °C durante otras 24 horas. Finalmente, el material se sometió a un proceso de calcinación a 450 °C o 600 °C, según el caso experimental. (Figura 3.1)

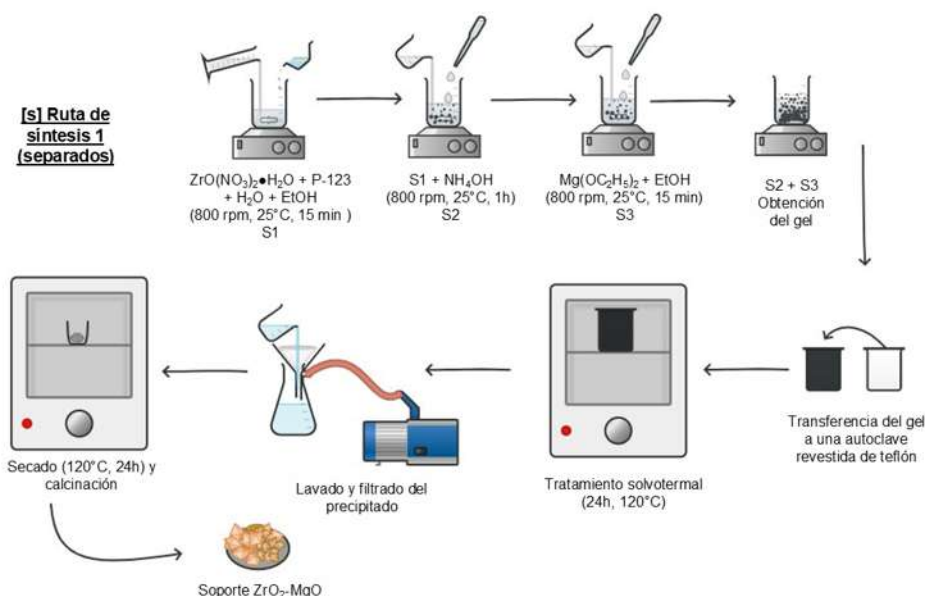


Figura 3.1 Ruta 1 de síntesis (separados).

3.1.3 Síntesis del soporte ruta 2 (juntos) 90% ZrO₂ - 10% MgO.

En esta ruta de síntesis, los precursores de ZrO₂ y MgO se incorporaron desde la primera etapa del procedimiento. Se preparó una disolución hidroalcohólica compuesta por 40 % etanol y 60 % agua, a la cual se añadieron simultáneamente oxinitrato de circonio (IV) hidratado [ZrO (NO₃)₂·xH₂O] y etóxido de magnesio [Mg(OC₂H₅)₂], ambos con una concentración final de 0.1 M. A esta solución se incorporó también el surfactante Pluronic P-123 en una proporción molar de 0.3 (P-123/Zr). La mezcla se agitó a 800 rpm a temperatura ambiente durante 1 hora para permitir la adecuada interacción de los precursores y la formación inicial de la red estructural.

Tras esta primera etapa, se ajustó el pH de la solución a 9 mediante la adición de una solución de hidróxido de amonio 0.1 M. Este cambio de pH promueve la formación de estructuras tridimensionales más estables y especies polinucleares. La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos adicionales a 800 rpm y 25 °C.

El gel obtenido se transfirió a una autoclave de acero con recubrimiento de teflón, la cual fue sellada e introducida en una estufa a 120 °C durante 24 horas. Posteriormente, el gel se recuperó, se lavó con agua desionizada y se secó nuevamente a 120 °C durante 24 horas más. Finalmente, el material fue calcinado a 450 °C o 600 °C, según el tratamiento térmico correspondiente a cada muestra. (Figura 3.2)

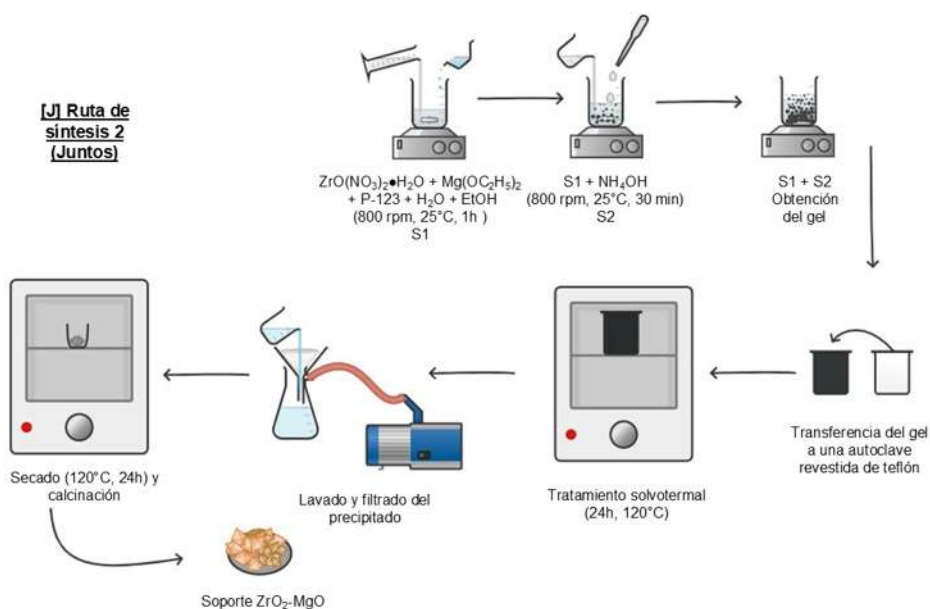


Figura 3.2: Ruta 2 de síntesis (Juntos).

3.2 Impregnación de los soportes con rodio por el método de humedad incipiente.

Se estableció una proporción de 1% en peso para la fase activa (Rh) y 99% en peso para el soporte. Inicialmente, se preparó una solución de RhCl_3 al 1% en peso con un exceso de agua, que se mantuvo en agitación continua a 800 rpm y 25 °C por un período de 3 días para garantizar su solubilización.

Transcurrido el tiempo, se colocó la cantidad de soporte establecida en un vaso de precipitado, en agitación constante a 800 rpm y 25 °C, simultáneamente se comenzó con el llenado de poros con la solución de Rh la cual fue añadida por goteo, al terminar se continuó agitando a 800 rpm, 25 °C por 1 hora pasado el tiempo se aumentó la temperatura en un intervalo de 80-90 °C hasta evaporar el agua en su totalidad. Acto seguido se detuvo la agitación y la muestra obtenida se llevó al horno por 24 horas. Para finalizar se dió un tratamiento con H_2 (40 mL/min) a una temperatura de 300 °C por 1 hora para la obtención del Rh^0 . (Figura 3.3)

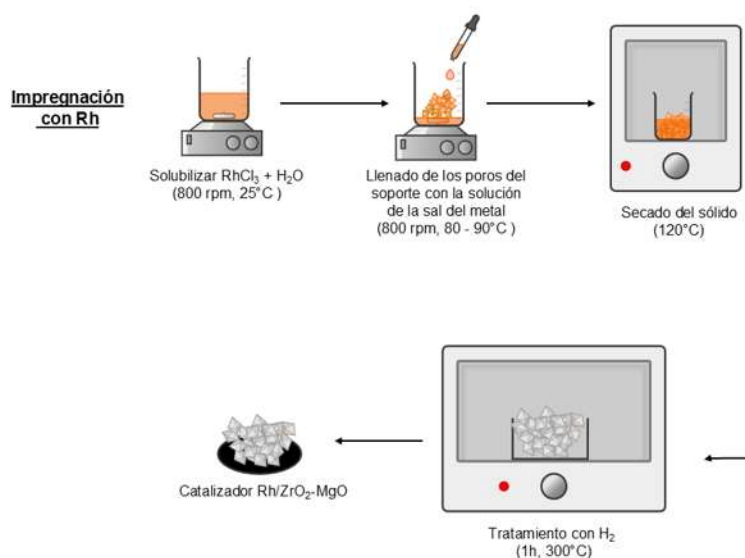


Figura 3.3: Ruta de impregnación del soporte.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en polvo se utilizó con el fin de identificar la organización y las fases presentes en el material. se registró con un difractómetro Philips XPert utilizando radiación monocromática Cu K α ($\lambda = 0,15406$ nm).

3.3.2 Análisis de fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se registraron a 77 K utilizando un equipo Micromeritics ASAP 2420. La muestra fue previamente desgasificada y pretratada (reducción a 300 °C) en el mismo equipo antes del análisis. El área superficial específica se determinó aplicando el método de Brunauer–Emmett–Teller (BET) en el intervalo de presiones relativas de $0.05 < P/P_0 < 0.30$. El análisis del volumen y tamaño de poro se realizó mediante los métodos de t-Plot y BJH a partir de los datos de adsorción.

3.3.3 Análisis elemental (CHNS)

El análisis CHNS se llevó a cabo mediante combustión completa de la muestra en un horno elemental alimentado con oxígeno y helio. Durante la combustión, el carbono y el hidrógeno presentes en la muestra se oxidan a CO₂ y H₂O, respectivamente, mientras que el azufre se transforma en SO₂. El nitrógeno se libera principalmente en forma de N₂ tras pasar por una etapa posterior de reducción. Los gases generados se separaron mediante cromatografía de gases y se cuantificaron por detección de conductividad térmica (CG-TCD) para determinar el contenido elemental.

El equipo utilizado fue un EuroEA3000 CHNS-O Elemental Analyser (Eurovector, Milán, Italia). Las muestras se analizaron sin requerir pretratamiento adicional.

3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET / STEM-EDS)

Las muestras para los estudios de microscopía electrónica se prepararon depositando directamente una pequeña porción de los polvos del catalizador sobre una rejilla de Cu de 3 mm recubierta de carbono perforado. Los estudios de TEM/STEM se realizaron en un microscopio Titan Themis 60-300 con doble

corrección de aberración, operado a 200 kV. Las muestras fueron previamente reducidas ex situ en flujo de H_2 (40 mL/min, 300 °C) antes del estudio.

3.3.5 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se registraron utilizando un espectrómetro Renishaw "in vía", equipado con un microscopio Olympus, a una excitante longitud de onda de 785 nm (una potencia láser HPNIR Renishaw de aproximadamente 15 mW).

3.3.6 FT-IR con Adsorción de CO a baja temperatura

Los espectros de infrarrojo (IR) se registraron con un espectrómetro Nicolet (Nexus) iS20 FTIR, utilizando un detector DTGS y adquiriendo una resolución de 4 cm^{-1} . Para las mediciones IR, las muestras se prensaron en obleas autoportantes y se sometieron a condiciones de activación antes de cada experimento.

La caracterización IR de materiales reducidos utilizando monóxido de carbono como molécula sonda se llevó a cabo tratando las muestras a 150 °C en un flujo de H_2 (40 mL/min, 1h), seguido de una evacuación a 10^{-1} mbar (utilizando una bomba TBM, Pfeiffer) a 80 °C durante 1,5 h. Posteriormente, la muestra se enfrió a -60 °C en condiciones de vacío dinámico. El CO se dosificó a -60 °C y a presión creciente (hasta 5 mbar). Los espectros IR se registraron después de cada dosificación. La sustracción de los espectros se realizó con el software Origin.

3.3.7 FT-IR operando CO_2+H_2

Se realizó un tratamiento de los catalizadores reducidos con H_2 a un flujo de 40 mL/min a 150 °C durante 1 hora. Posteriormente, se mantuvo la temperatura en 150 °C y se cambió el flujo al de la mezcla reactiva, compuesta por 19 % CO_2 , 76 % H_2 y 5 % de gas inerte (Argón), con un flujo total de 30 mL/min.

Una vez estabilizada la temperatura, se tomaron espectros en los siguientes intervalos de tiempo: 0, 10, 20, 30 minutos y 2 horas. Finalizado este periodo, se procedió a incrementar la temperatura de forma escalonada a 150, 200, 250 y 300 °C, registrando espectros en cada uno de estos puntos para el seguimiento de la evolución superficial bajo condiciones reactivas.

El análisis de masas se realizó con un espectrómetro de masas Balzer (QMG 220M1) acoplado a celdas de reacción IR. Los valores de m/z utilizados para monitorizar cada compuesto fueron: 44 (CO_2), 14 (N_2), 29 (HCOH), 28 (CO), 18 (H_2O), 15 (CH_4-1), 16 (CH_4-2), 40 (Ar), 16 (O_2) y 2 (H_2)

3.3.8 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los sólidos sintetizados se evaluó utilizando un reactor de lecho fijo de acero inoxidable (con un diámetro interior de 6,5 mm y una longitud de 133 mm), equipado con un regulador de contrapresión (BPR, Swagelok) que permite trabajar en un intervalo de presión de 1 – 20 bar.

Para los experimentos, se prepararon 60 mg de catalizador, diluidos con una cantidad adecuada de carburo de silicio. Las muestras se redujeron in situ a 300 °C durante 1 h en una corriente de H_2 (40 mL/min) y a presión atmosférica antes de las pruebas catalíticas. La actividad catalítica se evaluó en un intervalo de temperatura de 225 °C a 350 °C registrando diferentes cromatogramas cada 25 °C bajo una velocidad horaria (GHSV) de 30,000 h^{-1} , con una relación molar H_2/CO_2 4:1 con un flujo total de 30 mL/min compuesto por 19% CO_2 , 76% H_2 y 5% N_2 y 1 atm.

Los productos a la salida del reactor se analizaron en línea con un cromatógrafo de la marca Agilent equipado con un TCD y un detector FID. Todas las líneas de producto se calentaron a 150 °C para evitar la condensación de los productos en las líneas. La cuantificación del producto se realizó utilizando factores de respuesta cromatográficos referenciados al N_2 como estándar interno. Los experimentos en blanco (en presencia de SiC) mostraron la ausencia de una contribución homogénea a la reacción.

La actividad catalítica de los materiales se calculó utilizando el flujo de entrada y salida de CO_2 mediante la siguiente ecuación:

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - F_{\text{CO}_2}^{\text{out}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} * 100$$

La selectividad de la reacción hacia metano se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}} * 100$$

Además, se realizó un experimento de estabilidad a largo plazo a mismas condiciones a 300 °C y 1 atm durante 70 h.

Se realizaron pruebas de tiempo de contacto para determinar la energía de activación a conversiones por debajo del 10% para evitar errores difusionales en donde las condiciones de reacción se mantuvieron y la cantidad de catalizador se disminuyó a 6 mg.

4. RESULTADOS

4.1 Difracción de rayos X

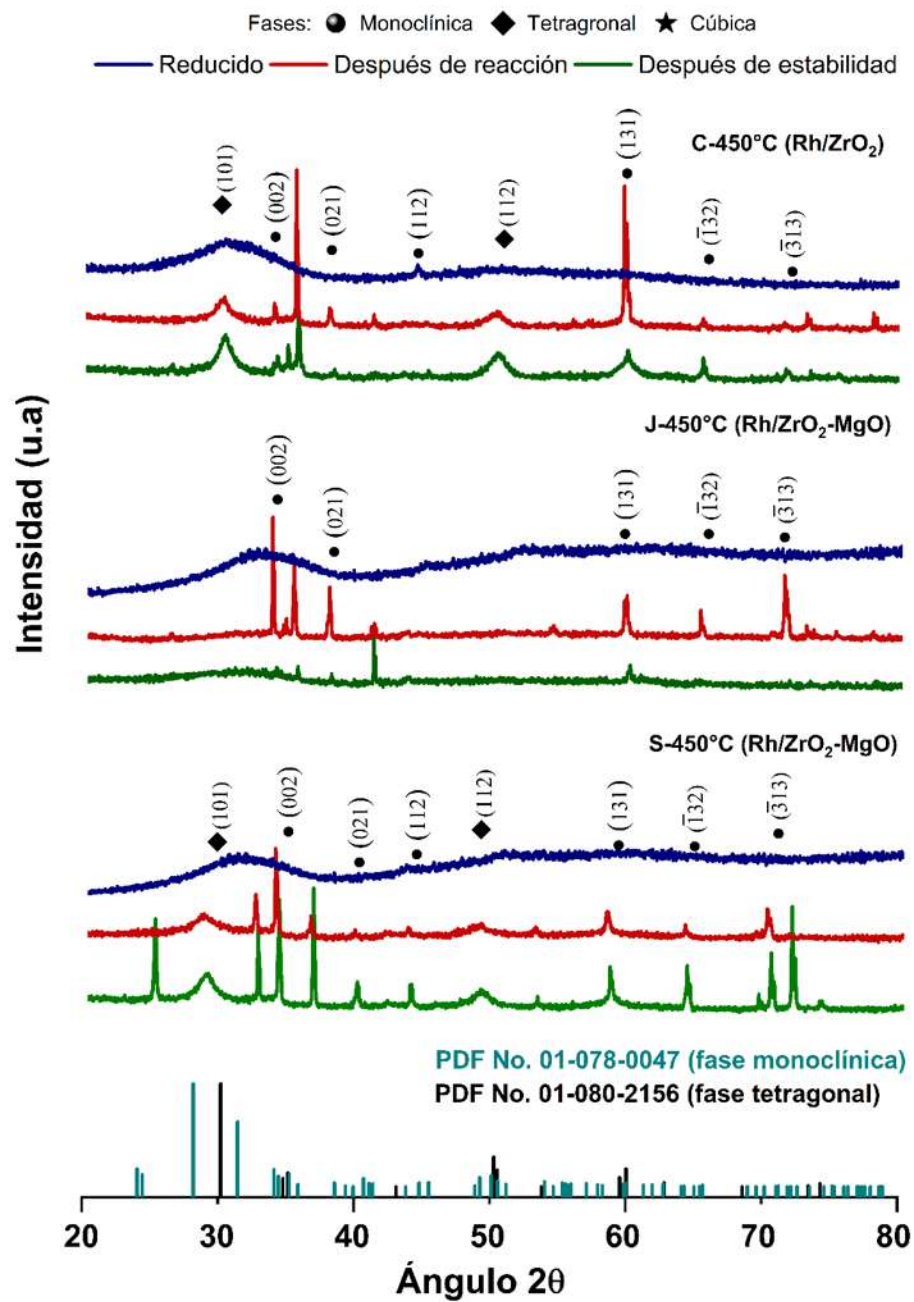


Figura 4.1 Difracción de rayos X serie 450 °C.

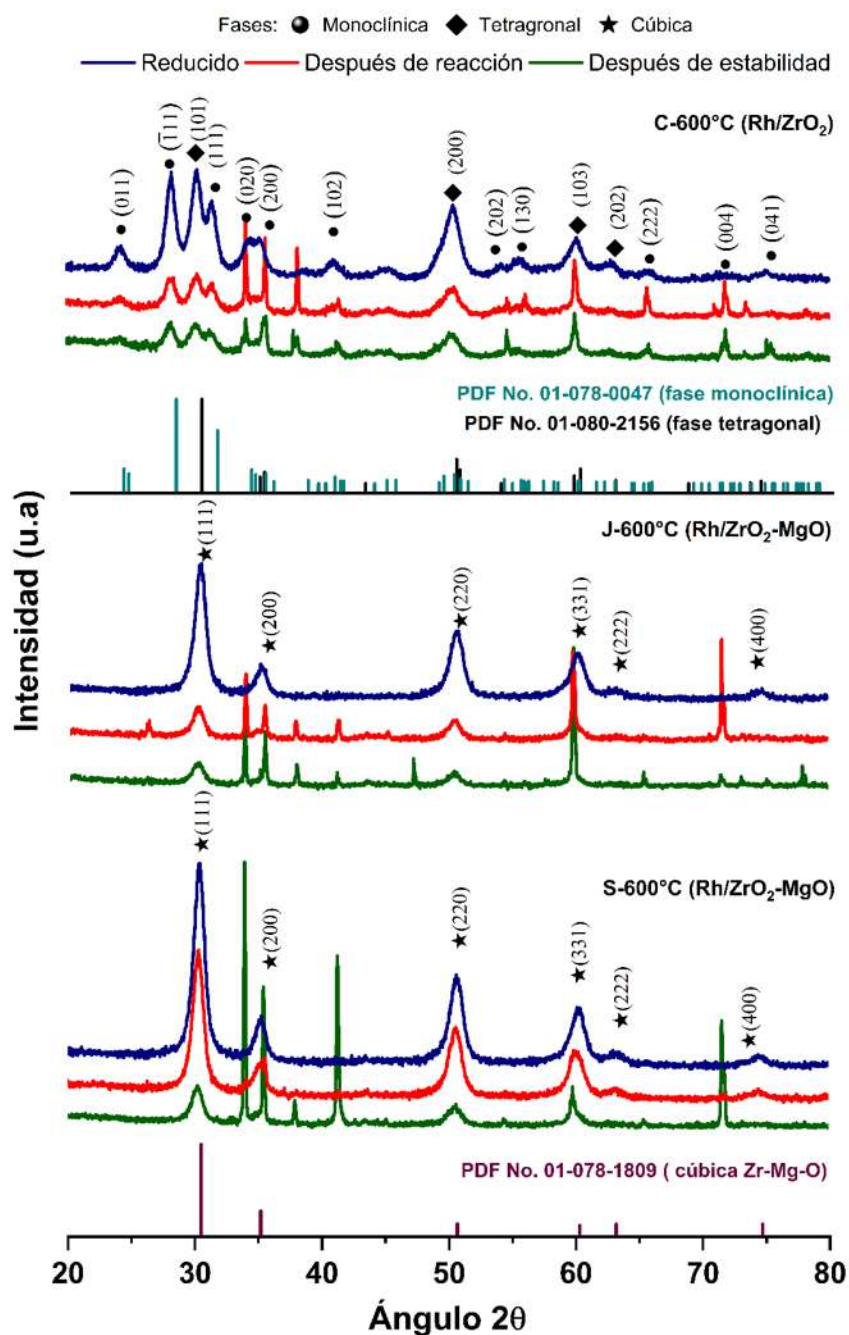


Figura 4.2. Difracción de rayos X serie 600 °C.

Los difractogramas presentados en la figura 4.1, evidencian que los sólidos en su estado reducido exhiben una estructura de baja cristalinidad cuando estos están calcinados a una temperatura de 450 °C. Posterior a la reacción, se observa un aumento en la cristalinidad de los materiales; sin embargo, en los tres casos

persiste la coexistencia de las fases monoclnica y tetragonal de ZrO_2 . Es importante destacar que, luego de someter los slidos a la prueba de estabilidad durante 70 horas de operaci3n, no se registraron cambios significativos en la composici3n de fases en comparaci3n con los resultados post-reacci3n. La transici3n desde una cristalinidad inicial baja hacia una estructura m1s definida despu3s de la reacci3n revela que el material contin1a reorganiz1ndose durante las distintas etapas (reducci3n, reacci3n y estabilidad), lo que pone de manifiesto que su estructura no es completamente estable.

En el caso de la serie calcinada a 600 °C (Figura 4.2), el slido que no contiene MgO presenta se1ales caracterfsticas de ZrO_2 correspondientes a una mezcla de fases tetragonal (PDF No. 01-080-2156) y monoclnica (PDF No. 01-078-0047), siendo esta 1ltima la predominante. Este resultado era previsible, dado que la fase c1bica de la zirconia 1nicamente se estabiliza a altas temperaturas en ausencia de MgO.

La incorporaci3n de 3xido de magnesio induce transformaciones estructurales notables en la zirconia, promoviendo la estabilizaci3n de la fase c1bica de ZrO_2 , evidenciada por la aparici3n de picos bien definidos en los patrones de difracci3n (PDF No. 01-078-1809), como se observa en las muestras S-600 °C y J-600 °C.

Es importante se1alar que no se detectaron se1ales atribuibles a 3xidos de magnesio ni a especies de rodio, ya sea en forma met1lica u oxidada. Esto sugiere que dichas fases se encuentran altamente dispersas, por debajo del umbral de detecci3n de la t3cnica o bien en estado amorfo.

Los resultados obtenidos para los slidos calcinados a 600 °C confirman que la incorporaci3n de MgO cumple uno de los objetivos del dise1o del material, al favorecer la estabilizaci3n de la fase c1bica de la ZrO_2 . Este efecto puede atribuirse tanto a la posible incorporaci3n parcial de cationes Mg^{2+} en la red de la zirconia como a las interacciones interfaciales entre ambos 3xidos, las cuales modifican las tensiones de red y reducen la energ1a de transici3n entre fases. De este modo, el

MgO contribuye de manera efectiva a mantener la estabilidad estructural del soporte bajo las condiciones de calcinación empleadas.

En conjunto, el análisis DRX evidencia que la adición de MgO no solo modifica la cristalinidad de los sólidos, sino que también favorece una estructura más ordenada y estable, aspecto relevante para la conservación de las propiedades del soporte durante la reacción. Estos resultados serán complementados en la siguiente sección mediante los estudios de espectroscopía Raman, que permitirán profundizar en la naturaleza y estabilidad de las fases cristalinas presentes.

4.2 Espectroscopia Raman

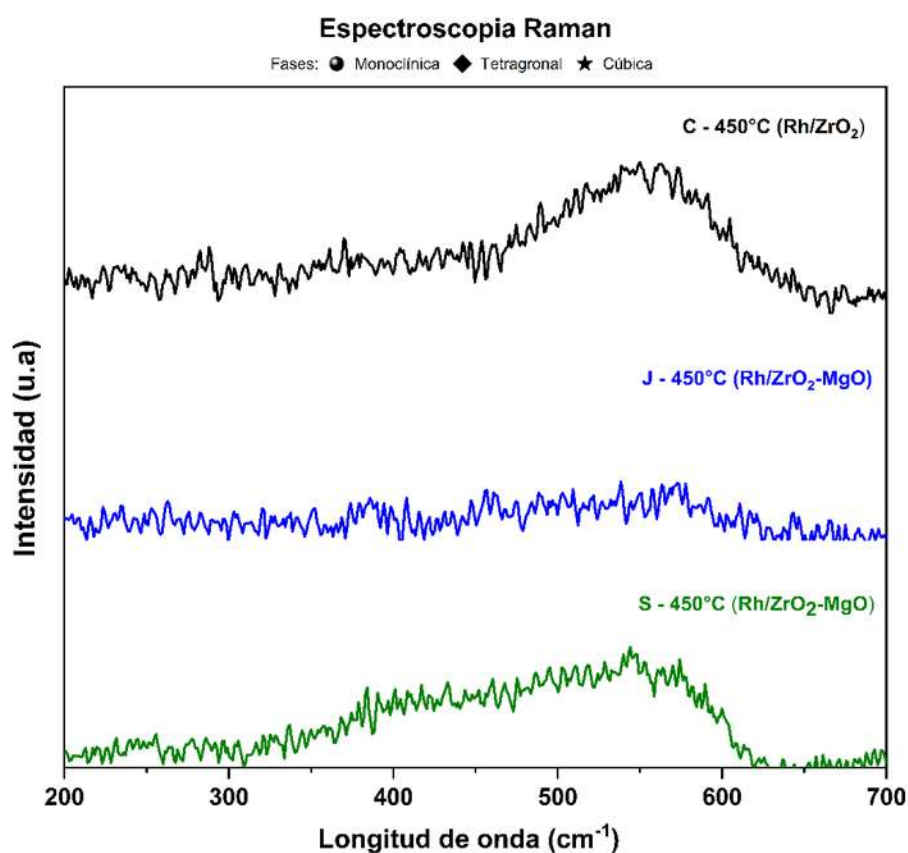


Figura 4.3 Espectroscopia Raman serie 450 °C.

Los espectros Raman de las muestras calcinadas a 450 °C (Figura 4.3) presentan señales de baja intensidad y anchura considerable, lo que sugiere una estructura poco cristalina o parcialmente amorfa del ZrO₂. La ausencia de bandas

RESULTADOS

bien definidas características de las fases monoclinica y tetragonal indica que, a esta temperatura, la zirconia se encuentra en un estado altamente desordenado.

En las muestras que contienen MgO (J–450 °C y S–450 °C), la intensidad de las señales disminuye aún más, lo cual podría estar relacionado con una mayor dispersión del soporte. Este comportamiento es consistente con los resultados de DRX, que mostraron baja cristalinidad a esta temperatura.

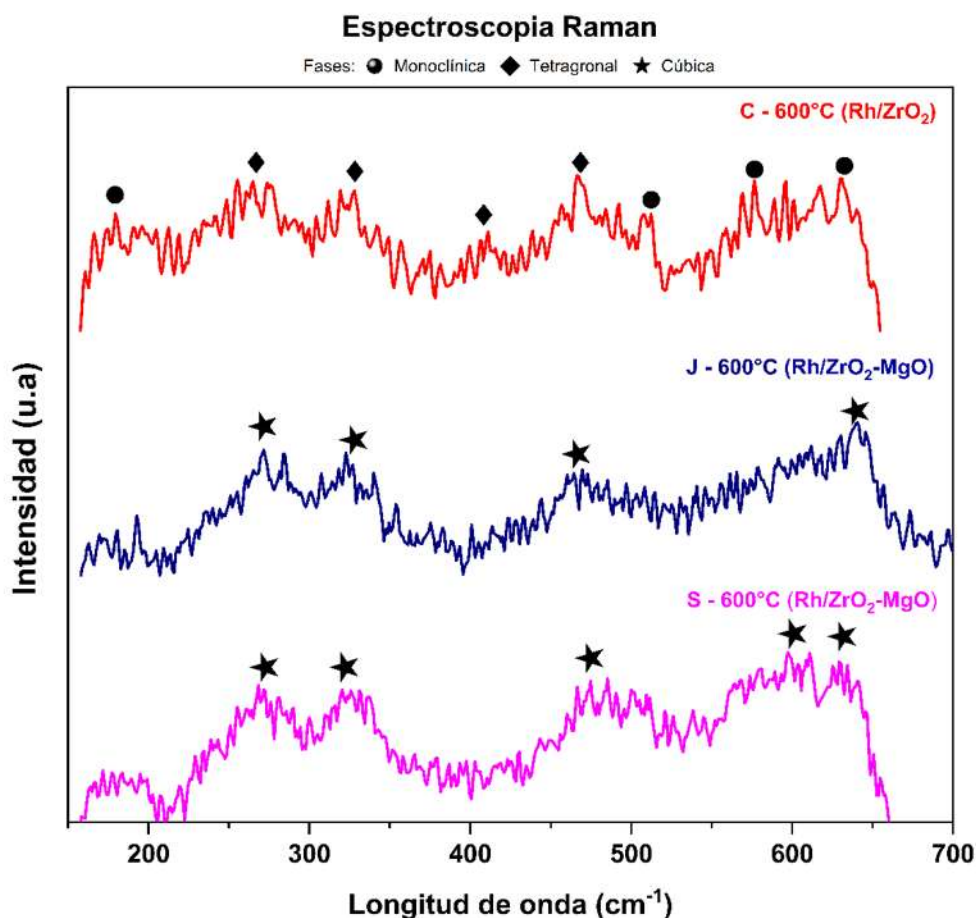


Figura 4.4 Espectroscopia Raman serie 600 °C. Los círculos (●) representan la fase monoclinica, los rombos (◆) corresponden a la fase tetragonal y las estrellas (★) indican la fase cúbica.

Los espectros Raman de las muestras calcinadas a 600 °C (figura 4.4) muestran señales significativamente más definidas en comparación con los

espectros a 450 °C, lo que evidencia un aumento de cristalinidad tras la calcinación a una mayor temperatura.

En el caso del material C – 600 °C se observan bandas características de las fases monoclinica ($\approx 180, 509, 598$ y 632 cm^{-1}) y tetragonal ($\approx 264, 328, 412$ y 467 cm^{-1}), confirmando la coexistencia de ambas fases de ZrO_2 . Lo que indica una transición parcial hacia la fase tetragonal (Thackeray, 1974; Chervin et al., 2005; Basahel et al., 2015; Gazzoli et al. 2007). Cabe mencionar que las bandas monoclinicas alrededor de 598 y 632 cm^{-1} presentan menor definición debido al nivel de ruido en el espectro, lo cual podría afectar ligeramente su interpretación.

Por otro lado, en las muestras que contienen óxido de magnesio (J-600 °C y S-600 °C), los espectros están dominados por bandas situadas aproximadamente en $272, 324, 466, 607$ y 641 cm^{-1} las cuales corresponden a la fase cúbica de la ZrO_2 (Thackeray, 1974; Chervin et al., 2005; Basahel et al., 2015; Gazzoli et al. 2007).

La aparición de estas señales confirma que el MgO induce una transformación estructural notable en la zirconia, promoviendo la estabilización de la fase cúbica bajo las condiciones de calcinación empleadas.

Gazzoli et al. (2007), por ejemplo, informaron que la ZrO_2 cúbica presenta una banda fuerte entre 607 y 617 cm^{-1} , las muestra S-600 °C mostró el pico ancho en 607 cm^{-1} . Si bien las muestras J-600 °C y S-600 °C muestran bandas mal definidas relacionadas con la subred desordenada de oxígeno (Chervin et al., 2005; Basahel et al., 2015), Kontoyannis et al. (1994), ya habían reportado que la ZrO_2 cúbica puede manifestar un espectro Raman de tipo amorfo con una banda ancha entre 530 y 670 cm^{-1} .

Es importante aclarar que la asignación de picos 607 y 641 cm^{-1} es a menudo ambigua entre las fases tetragonal y cúbica, ya que la presencia de estas señales en la ZrO_2 estabilizada con MgO se interpreta como un indicio de la estabilización de la fase de alta temperatura (tetragonal o cúbica defectuosa).

RESULTADOS

Por último, la ausencia de picos atribuibles al MgO puro en el intervalo analizado es consistente con su incorporación en la red cristalina de la ZrO_2 o su presencia en una fase amorfa/nanocristalina no detectable en estas condiciones de análisis.

En conjunto, los resultados de la espectroscopia Raman respaldan los hallazgos obtenidos mediante difracción de rayos X (DRX), confirmando que el MgO cumple su función como agente estabilizador, promoviendo la formación de fases de alta temperatura en la ZrO_2 . Por el contrario, la muestra sin MgO mantiene la coexistencia de fases monoclinica y tetragonal. Este comportamiento evidencia que el tratamiento térmico a 600 °C favorece la reorganización estructural del soporte y la estabilización de fases más ordenadas, un aspecto clave para la estabilidad del material bajo condiciones de reacción.

Una vez establecida la estructura cristalina del soporte, fue pertinente analizar las propiedades texturales mediante fisisorción de N_2 .

4.3 Fisisorción de N₂

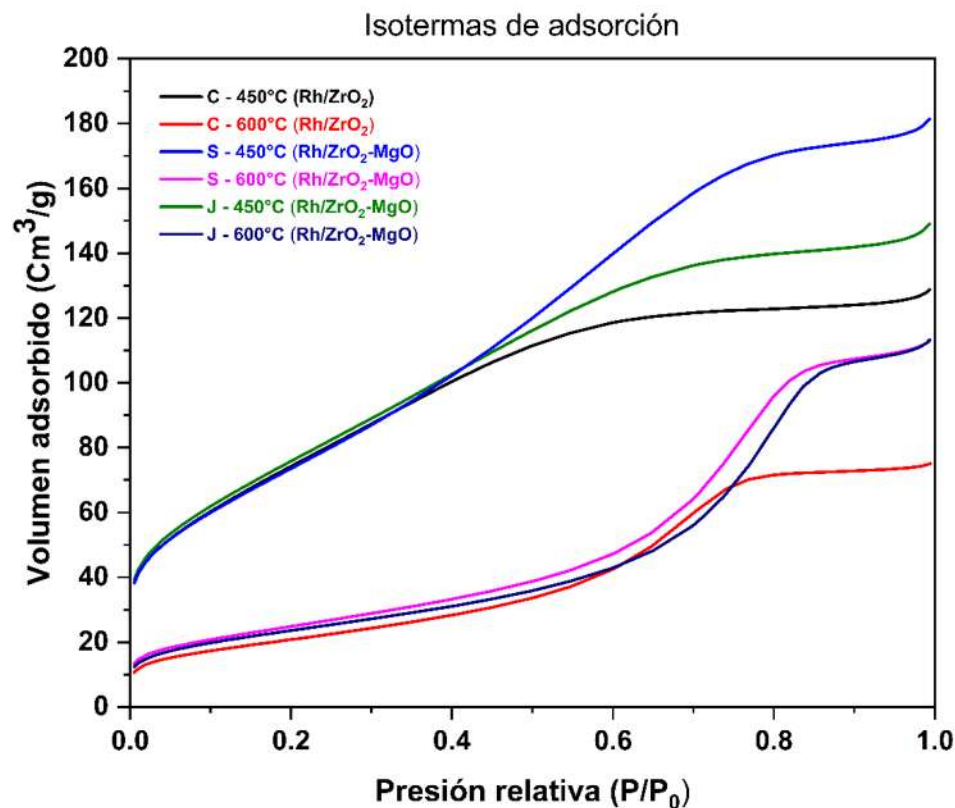


Figura 4.5 Isotermas de adsorción. Las curvas se distinguen por color.

Los isotermas de adsorción (figura 4.5) de N₂ mostraron información sobre el área superficial específica, todos los catalizadores muestran adsorción del tipo IV de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos (con diámetros entre 2 – 50 nm) (Sing, 1982).

Las isotermas de adsorción de N₂ muestran diferencias claras entre las muestras calcinadas a 450 °C y 600 °C. En las muestras tratadas a 450 °C, el volumen adsorbido aumenta de manera gradual en el intervalo de mesoporos, lo que indica una red porosa menos consolidada y con una distribución más amplia de tamaños de poro. En este caso, la transición asociada a la condensación capilar ocurre de forma progresiva, lo que sugiere una mayor heterogeneidad en la geometría interna del sólido.

RESULTADOS

En contraste, las muestras calcinadas a 600 °C presentan un incremento más abrupto del volumen adsorbido en el intervalo de presiones relativas correspondiente a los mesoporos. Esto refleja una estructura porosa más uniforme, con poros de mayor diámetro y paredes más rígidas, resultado de la reestructuración térmica del material. La condensación capilar ocurre en un intervalo más estrecho de P/P_0 , lo que se manifiesta como una transición más definida en la adsorción. Estas diferencias confirman que el aumento en la temperatura de calcinación modifica la textura del material, reduciendo la heterogeneidad de poro y favoreciendo una estructura mesoporosa más estable y uniforme.

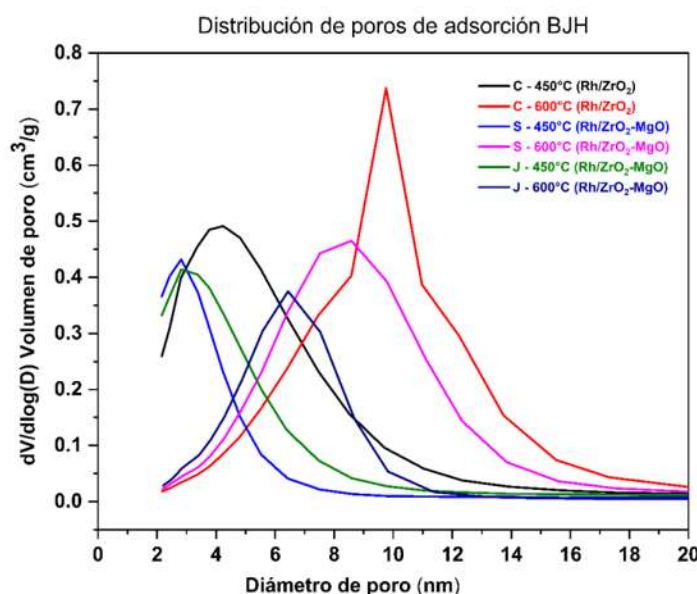


Figura 4.6 Distribución de poro BJH.

La figura 4.6 muestra la distribución de diámetro de poro en la cual el catalizador C-450 °C exhibe una distribución de poros estrecha centrada en un diámetro promedio pequeño alrededor de 4 nm, al aumentar la temperatura a C-600 °C, se produce un cambio de desplazamiento de pico hacia diámetros mayores (alrededor de 9.8 nm). Esto puede deberse a una sinterización térmica y el consecuente colapso de poros a 600 °C, resultando poros más anchos y menos uniformes.

Las muestras S-450 °C y S-600 °C muestran una distribución amplia y menos definida. El aumento de temperatura también provoca un desplazamiento a diámetros mayores (de 2.9 nm a 8.6 nm) indicando que este método de síntesis sufre sinterización, aunque el efecto es menos extremo por la incorporación del MgO.

Las muestras J-450 °C y J-600 °C tienen distribuciones de poro más cercanas. La distribución J-600 °C muestra que la calcinación causó un cambio menor en el tamaño de poro que las muestras anteriores, esto sugiere que la síntesis “Juntos”, confiere al soporte una mayor resistencia a la degradación textural por efecto de energía.

La tabla 4.1 presenta un resumen de los resultados obtenidos del estudio de área superficial específica. Se puede observar que el tratamiento térmico tuvo un efecto significativo sobre las propiedades texturales de los materiales. Los sólidos calcinados a 450 °C presentaron áreas superficiales específicas elevadas (entre 275 y 282 m²/g), evidenciando una estructura mesoporosa bien desarrollada. Asimismo, mostraron volúmenes de poro relativamente altos y diámetros promedio en el intervalo característico de materiales mesoporosos (3.1 a 4.0 nm).

En contraste, al incrementar la temperatura de calcinación a 600 °C, se observó una disminución considerable del área superficial específica, reduciéndose hasta aproximadamente cuatro veces respecto a los materiales tratados a menor temperatura. Esta disminución puede atribuirse al colapso parcial de la estructura porosa y al crecimiento de partículas por sinterización, fenómenos comúnmente asociados con tratamientos térmicos más agresivos. A pesar de la pérdida de área superficial específica, el diámetro promedio de poro aumentó (hasta 7.5 nm en la muestra C-600 °C), posiblemente debido a la unión de poros más pequeños en otros de mayor tamaño.

Es importante señalar que la incorporación de MgO no evitó la pérdida de área superficial específica a alta temperatura; sin embargo, parece influir en la distribución y tamaño de los poros, ya que los sólidos con MgO presentaron

RESULTADOS

diámetros de poro menores que el material sin magnesio. Esto sugiere una ligera estabilización de la red porosa atribuible a la presencia de MgO.

Particularmente, al correlacionar estos datos con la distribución de poros BJH, se observa que el catalizador J-600 °C (con el menor diámetro de poro a alta temperatura, 5.4 nm) es el que demuestra una mejor retención de su estructura mesoporosa, lo que sugiere que su método de síntesis particular confiere la mayor estabilidad textural frente a la sinterización. En el contexto catalítico, esta preservación estructural a 600 °C es un factor crítico, ya que asegura canales de difusión más accesibles y una mayor dispersión del rodio bajo condiciones de reacción de alta temperatura.

Tabla 4.1: Resumen de resultados fisisorción de N₂.

	Área superficial (m ² /g)	Volumen total de poro (cc/g)	Diámetro de poro (nm)
Calcinación 450°C			
C – 450°C (Rh/ZrO₂)	275	0.3	4.0
S – 450 °C (Rh/ZrO₂-MgO)	277	0.2	3.1
J – 450°C (Rh/ZrO₂-MgO)	282	0.2	3.5
Calcinación 600°C			
C – 600°C (Rh/ZrO₂)	86	0.2	7.5
S – 600 °C (Rh/ZrO₂-MgO)	91	0.2	6.8
J – 600°C (Rh/ZrO₂-MgO)	76	0.1	5.4

No obstante, la información de textura no permite visualizar directamente la morfología y dispersión del metal, por lo que se recurrió al análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

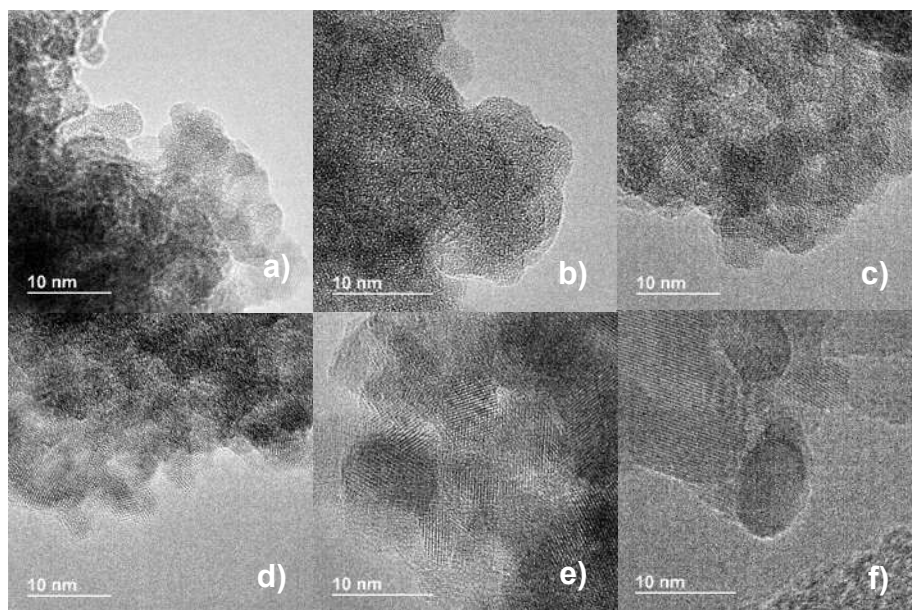


Figura 4.7. Análisis MET. a) C-450 °C; b) J-450 °C; c) S-450 °C; d) C-600 °C; e) J-600 °C; f) S-600 °C.

El análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) (figura 4.7), no permitió determinar el tamaño de partícula de Rh, ya que las partículas metálicas no fueron visibles con la magnificación usada. Esto se atribuye al bajo contraste entre el Rh y el soporte de $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, así como a la posible formación de especies subnanométricas o atómicas altamente dispersas sobre la superficie.

Con el propósito de evaluar la distribución de los metales, se llevó a cabo un análisis de mapeo elemental mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) acoplada a STEM (figuras 4.8, 4.9 y 4.10). En todos los catalizadores se observó una dispersión homogénea de los elementos Rh, Zr y Mg, lo cual evidencia que ambas metodologías de síntesis utilizadas favorecen una excelente dispersión metálica sobre el soporte. Estos resultados son coherentes con las micrografías

MET, en las cuales no se observaron partículas metálicas definidas debido a la alta dispersión del Rh.

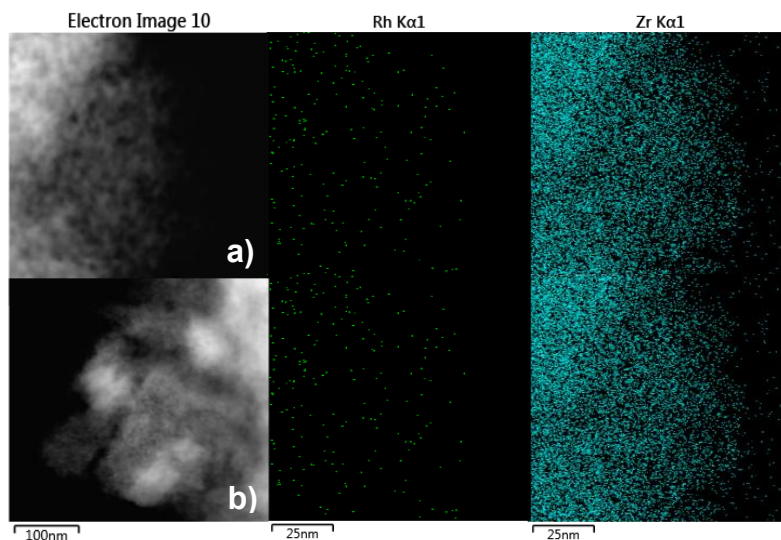


Figura 4.8. STEM-EDS. a) C-450 °C; b) C-600 °C

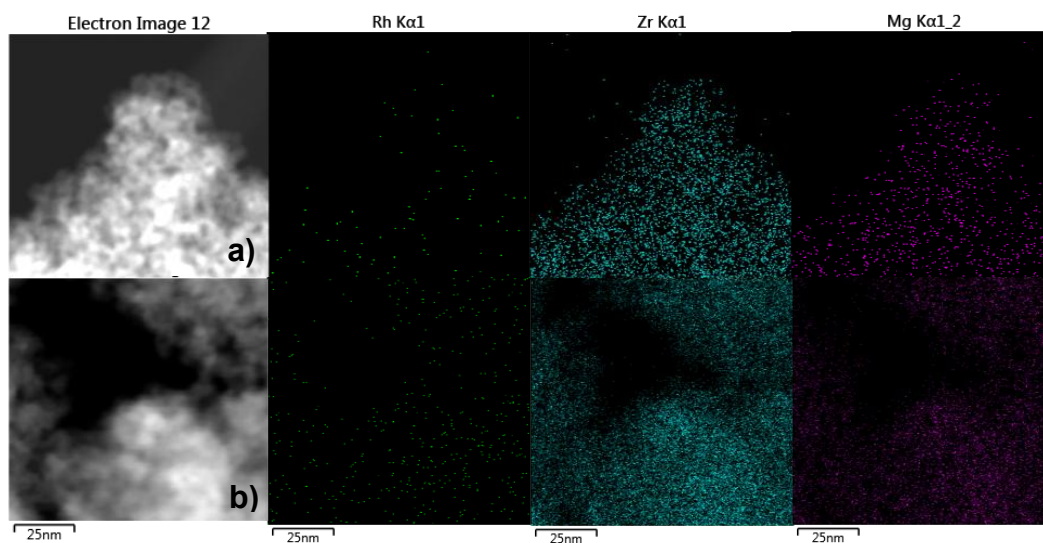


Figura 4.9. STEM-EDS. a) J-450 °C; b) J-600 °C

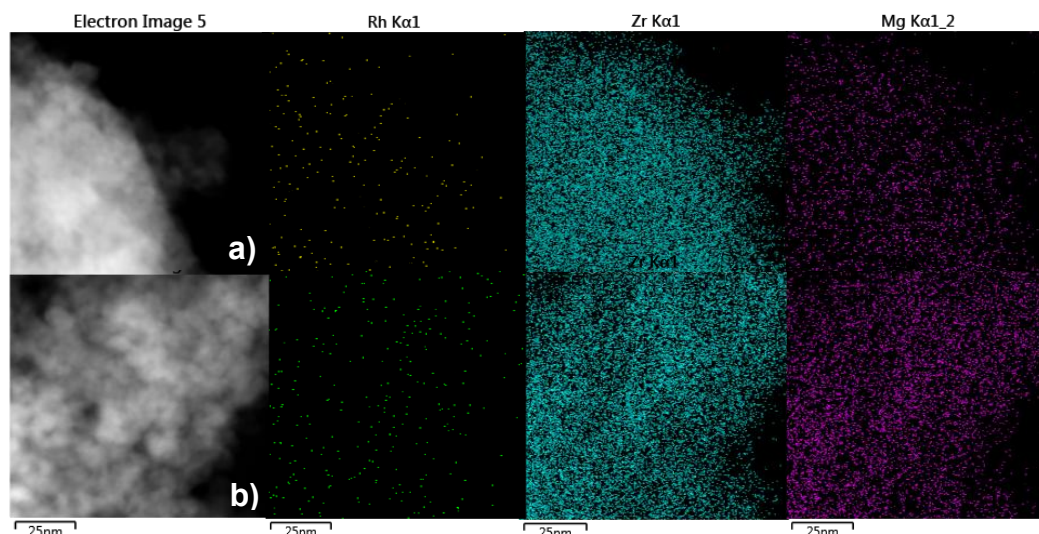


Figura 4.10. STEM-EDS. a) S-450 °C; b) S-600 °C

4.5 FT-IR con adsorción de CO a baja temperatura

El análisis por espectroscopía infrarroja de adsorción de CO a baja temperatura (figura 4.11) (-60 °C) permitió identificar la coexistencia de diversas especies de rodio en los catalizadores Rh/ZrO₂-MgO. Los espectros mostraron bandas características tanto a especies oxidadas (Rh⁺) como metálicas (Rh⁰).

La señal más sobresaliente es el doblete de alta intensidad observado en 2092 y 2033 cm⁻¹, asignado a especies dicarbonilos de rodio (Rh⁺(CO)₂), también llamada especie “gemina” (Van Slooten et al., 1990; Rice et al., 1981; Finocchio et al., 2007), resultante del acoplamiento vibracional de los modos simétrico y asimétrico de dos moléculas de CO ($\nu_a\text{CO}$ Y $\nu_s\text{CO}$) coordinadas al rodio (Basini et al., 1992; Heyl et al., 2016; Lafaye et al., 2004; Solís García et al., 2022; Rice et al., 1981; Finocchio et al., 2007). Estas bandas no muestran un desplazamiento apreciable con la cobertura de CO, lo que indica una interacción dipolar mínima de los carbonilos cercanos (Rice et al., 1981).

La presencia del doblete sugiere que una fracción del rodio está fuertemente anclada e inmovilizada en el soporte, posible origen de especies atomizadas o clústers subnanométricos, resistiendo la reducción completa a Rh⁰.

Asimismo, se observa un hombro amplio y débil centrado en $\approx 1830 \text{ cm}^{-1}$, atribuible a carbonilos multienlazados sobre Rh^0 , lo que indica la presencia de partículas metálicas (Chafik et al., 2000; Finocchio et al., 2007).

Adsorción de CO a baja temperatura

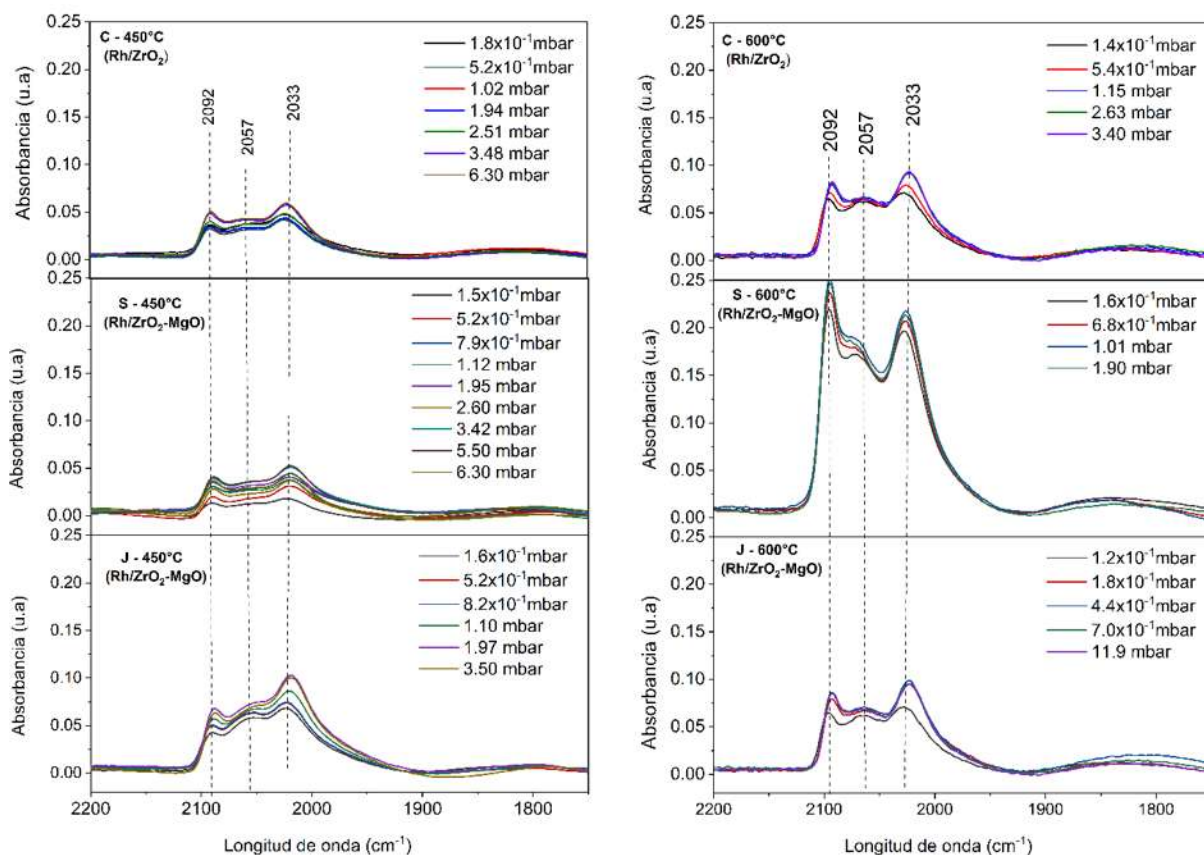


Figura 4.11 FT-IR con adsorción de CO a baja temperatura.

Las bandas de los monocarbonilos lineales sobre Rh^0 es visible en el hombro a 2057 cm^{-1} (Solís García et al., 2022; Finocchio et al., 2007).

Las variaciones en la intensidad relativa de las bandas $2092/2033 \text{ cm}^{-1}$ reflejan cambios en la interacción electrónica entre el rodio y el soporte. Para los catalizadores calcinados a 450°C , C- 450°C presenta intensidades similares en ambas bandas ($2033/2092 \approx 1.15$), lo que sugiere un Rh^{+1} moderadamente estabilizado por ZrO_2 . En S- 450°C , la banda a 2033 cm^{-1} aumenta con mayor claridad ($2033/2092 \approx 1.32$), indicando una mayor transferencia electrónica al rodio

como resultado de la incorporación de MgO. Este efecto es más notorio en J-450 °C ($2033/2092 \approx 1.60$), donde la mayor intensidad del modo simétrico evidencia una estabilización electrónica aún más pronunciada del Rh^+ .

Tras la calcinación a 600°C, C-600 °C y J-600 °C muestran intensidades casi equivalentes entre las bandas 2092 y 2033 cm^{-1} ($2033/2092 \approx 1.11$ y 1.14, respectivamente), lo que sugiere que el tratamiento térmico modifica la interacción metal-soporte generando un estado electrónico intermedio del Rh^+ , donde los centros no se encuentran fuertemente estabilizados ni excesivamente electrodeicientes. En contraste, S-600 °C invierte la tendencia observada en 450 °C, mostrando una mayor contribución de 2092 cm^{-1} ($2092/2033 \approx 1.19$), lo cual indica la presencia de centros Rh^+ más electropositivos, con menor donación electrónica desde el soporte $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$.

En conjunto, los resultados muestran que el estado electrónico de los sitios Rh^+ está determinado por el tipo de soporte y la temperatura de calcinación, modulando el grado de estabilización o electrodeiciencia de los complejos dicarbonilo formados durante la adsorción de CO. Estas diferencias sugieren que los centros de rodio podrían desempeñar un papel distinto bajo condiciones reductoras, aspecto que será evaluado posteriormente al compararlos con el desempeño catalítico en la metanación de CO_2 .

Estos resultados, son coherentes con la alta dispersión metálica observada por STEM-EDS y sugieren la coexistencia de sitios activos con distinta naturaleza electrónica.

4.6 Evaluación de la actividad catalítica

La conversión de CO_2 (Tabla 4.2 y figura 4.12), evidencia que las propiedades texturales del soporte, modificadas por el método de preparación condicionan de manera directa el desempeño catalítico.

En general los materiales calcinados a 600°C tuvieron una mayor conversión de CO_2 en casi todos los casos en comparación con los calcinados a 450°C . El catalizador C- 600°C alcanzó la máxima conversión de 63 % a 350°C , seguido de cerca por J- 600°C , con un valor similar ($\approx 62\%$). Aunque la diferencia en actividad entre ambos catalizadores es mínima a esta temperatura, parámetros adicionales, como la estabilidad y la selectividad serán determinantes para definir cuál presenta un mejor desempeño global.

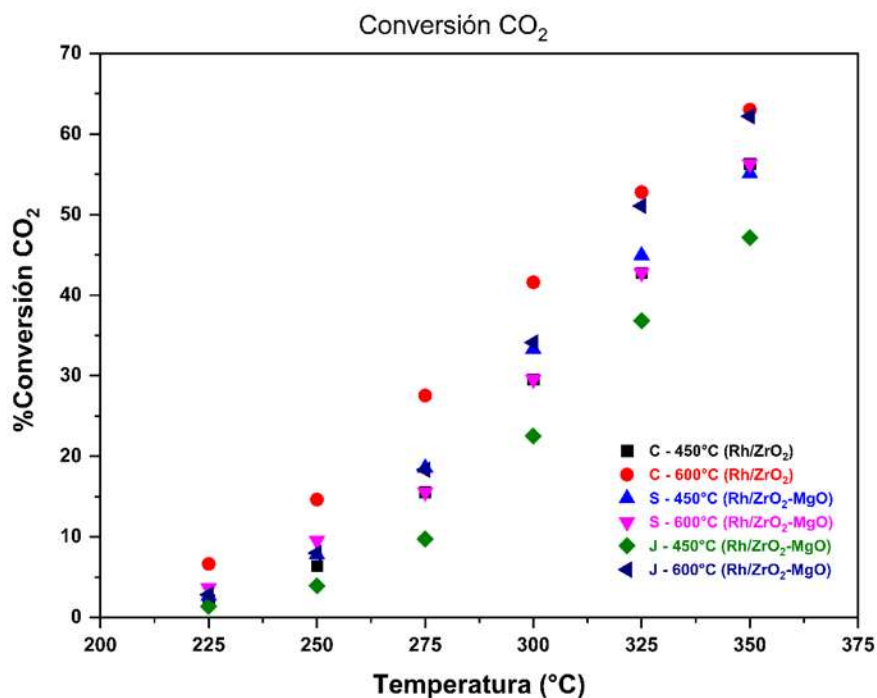


Figura 4.12 %Conversión de CO_2 en la reacción de metanación.

Tabla 4.2: Resultados de %Conversión de CO₂ en la reacción de metanación

Temperatura (°C)	Conversión de CO ₂ (%)					
	C-450°C (Rh/ZrO ₂)	C-600°C (Rh/ZrO ₂)	S - 450 °C (Rh/ZrO ₂ MgO)	S - 600 °C (Rh/ZrO ₂ MgO)	J - 450 °C (Rh/ZrO ₂ MgO)	J - 600 °C (Rh/ZrO ₂ MgO)
225	2.2	6.7	2.7	3.6	1.4	2.8
250	6.4	14.6	7.8	9.5	3.9	8.0
275	15.6	27.6	18.6	15.6	9.8	18.3
300	29.5	41.6	33.3	29.5	22.5	34.1
325	42.8	52.8	45.0	42.8	36.8	51.1
350	56.3	63.0	55.1	56.3	47.2	62.2

La incorporación de MgO en el soporte de ZrO₂ modifica la actividad catalítica de forma dependiente del método de síntesis y del grado de cristalinidad, debido a los cambios simultáneos en la basicidad superficial y en la interacción metal-soporte. En los materiales calcinados a 600 °C, tanto S-600 °C como J-600 °C alcanzan conversiones elevadas y comparables a C-600 (≈ 56 - 63% a 350 °C), lo que indica que la presencia de MgO favorece la activación del CO₂ cuando el soporte adquiere una estructura más ordenada. Bajo estas condiciones, la interfaz Rh-ZrO₂-MgO establece una interacción metal-soporte equilibrada, permitiendo que los intermediarios se formen y se transformen con mayor facilidad.

En contraste, en los calcinados a 450 °C el efecto del MgO no es uniforme. Aunque S-450 °C mantiene un rendimiento similar a C-450 °C (≈ 55%), J-450 °C presenta una conversión significativamente menor. Esto sugiere que, en soportes poco cristalinos, la incorporación de MgO puede intensificar la interacción metal-soporte hasta el punto de estabilizar excesivamente las especies superficiales, dificultando su hidrogenación final.

El caso particular de S-450 °C confirma este comportamiento: pese a su baja cristalinidad, muestra una conversión elevada a 300 °C debido a que, a temperaturas suficientemente altas, se supera la barrera energética requerida para

activar la transformación de los intermediarios retenidos sobre la superficie. Esto permite que el material recupere actividad y alcance rendimientos comparables a los catalizadores más ordenados.

En conjunto, los resultados demuestran que el papel del MgO no se limita a incrementar la basicidad, sino a modificar la naturaleza de la interfaz metal-soporte; solo cuando esta combinación resulta estable y moderada es posible equilibrar la activación del CO₂ y la posterior conversión de intermediarios hacia metano.

Tabla 4.3: Energías de activación.

	Ea, KJ mol⁻¹
C-600°C (Rh/ZrO ₂)	86
S – 600 °C (Rh/ZrO ₂ -MgO)	89
J – 600 °C (Rh/ZrO ₂ -MgO)	89
C – 450°C (Rh/ZrO ₂)	94
S – 450 °C (Rh/ZrO ₂ -MgO)	97
J – 450 °C (Rh/ZrO ₂ -MgO)	97

La tabla 4.3 presenta los valores de energía de activación determinados para cada uno de los sólidos. Para su cálculo, las conversiones se limitaron a valores inferiores al 10 % con el fin de minimizar posibles efectos de difusión y asegurar una interpretación cinética adecuada.

Los resultados muestran que los catalizadores calcinados a 450 °C presentan energías de activación más altas, lo que indica que requieren mayor energía térmica para iniciar la hidrogenación del CO₂ y avanzar hacia la formación de metano. Este comportamiento puede explicarse por la baja cristalinidad del soporte, característica de los sólidos tratados a 450 °C. En estas superficies casi amorfas, la mayor densidad de defectos y sitios básicos heterogéneos genera interacciones metal-soporte más fuertes, lo cual conduce a una adsorción más

intensa de los intermediarios y, en consecuencia, a una barrera energética superior para su transformación.

A pesar de ello, S-450 °C alcanza conversiones elevadas a 300 °C y superiores ($\approx 55\%$), comparables a las de J-600 °C, lo cual sugiere que el material de baja cristalinidad experimenta un reacomodo estructural progresivo a temperaturas elevadas (este cambio de estructura se confirma en el estudio DRX después de reacción) acercándose al comportamiento catalítico de los sólidos ya cristalinos. Este reordenamiento del soporte permite que los sitios activos adquieran una configuración más favorable para la reacción, reduciendo parcialmente la limitación cinética inicial.

En contraste, los catalizadores calcinados a 600 °C (C-600 °C, S-600 °C y J-600 °C) poseen desde el inicio una estructura cristalina estable, con menor densidad de defectos y una distribución más homogénea de los sitios superficiales. Esta configuración produce interacciones metal-soporte más equilibradas, facilitando la activación del CO₂ y la formación de intermediarios reactivos a temperaturas más bajas.

En conjunto, los valores de energía de activación reflejan cómo el grado de cristalinidad del soporte y la estabilidad de la interfaz metal-soporte determinan la facilidad con la que el sistema inicia la reacción.

Los sólidos amorfos requieren mayor energía para superar la adsorción fuerte de los intermediarios, mientras que los materiales cristalinos permiten una activación más rápida y eficiente del CO₂.

En la figura 4.13a, se observa que todos los materiales evaluados mostraron alta selectividad hacia metano, con selectividades mayores al 98% en la mayor parte del intervalo de temperatura estudiado. A bajas temperaturas (225-250 °C) se observó una ligera disminución de la selectividad, principalmente en los catalizadores calcinados a 450 °C, lo que sugiere una menor eficiencia de hidrogenación del CO₂ bajo esas condiciones.

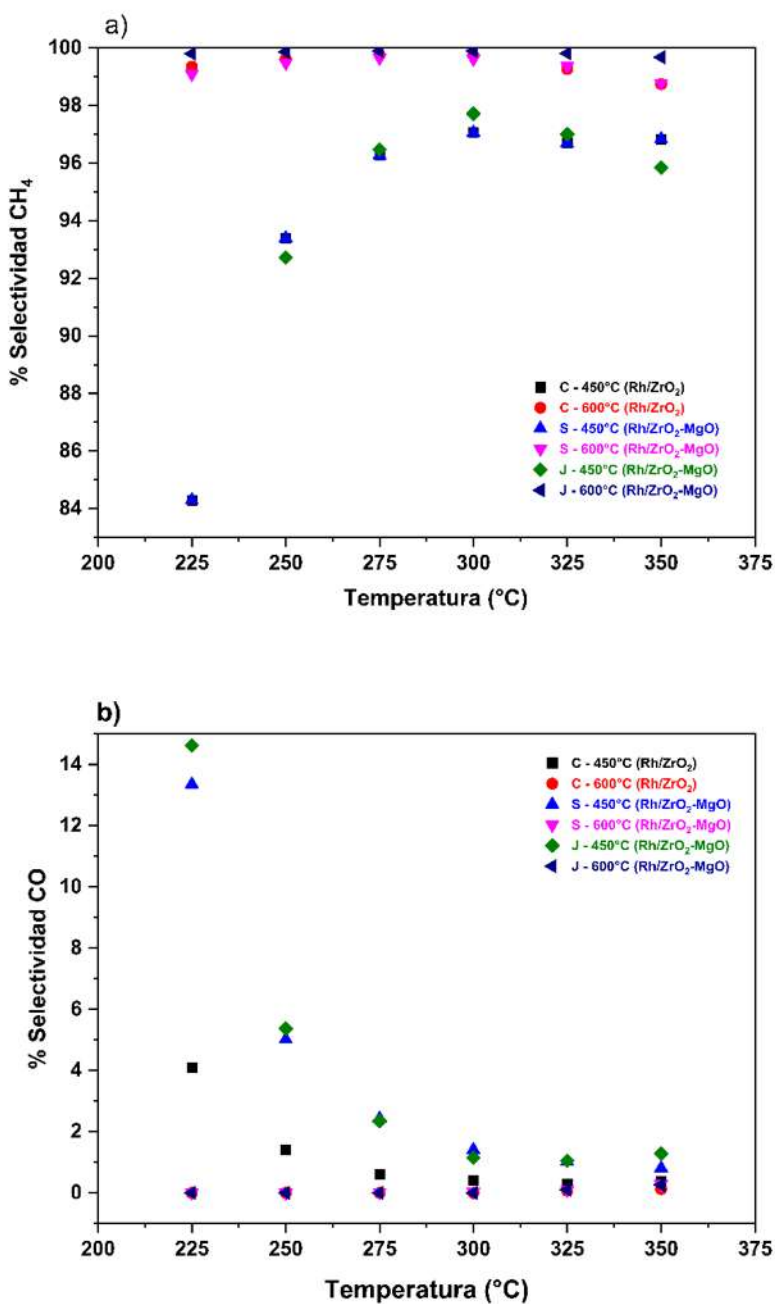


Figura 4.13 Selectividad. a) % selectividad CH₄, b) % selectividad CO

En contraste, los materiales calcinados a 600 °C, especialmente el catalizador J-600 °C, mantuvo selectividades cercanas al 100% en toda la región estudiada. Este comportamiento indica una mayor capacidad para favorecer la ruta

directa hacia CH_4 , lo cual es consistente con la estabilización de especies superficiales activas en dichos catalizadores.

Respecto a la selectividad hacia CO (Figura 4.13b), se observó que el grupo de catalizadores calcinados a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentaron los valores más altos, particularmente a temperaturas bajas, alcanzando hasta 14.6 % a $225\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este comportamiento sugiere una mayor contribución de la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua (RWGS) en dicha muestra bajo condiciones térmicas bajas. La incorporación de MgO provocó un aumento significativo en la selectividad hacia CO en la serie $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A medida que aumenta la temperatura, la selectividad hacia CO disminuye en todos los catalizadores, lo cual se asocia a la activación progresiva de la hidrogenación y a la mayor conversión del CO hacia metano. Este cambio de tendencia indica que la formación de CO es favorecida principalmente en condiciones de baja energía, mientras que a temperaturas más elevadas prevalece la ruta hacia CH_4 .

Es importante destacar que, por encima de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, el catalizador S- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ reduce significativamente su selectividad hacia CO hasta converger con los materiales calcinados a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto demuestra que, aunque su estructura de baja cristalinidad favorece RWGS a bajas temperaturas, una vez superada la barrera energética necesaria para activar de manera eficiente la hidrogenación, este sólido dirige la reacción predominantemente hacia la formación de metano. En consecuencia, la mayor selectividad hacia CO observada en S- $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ refleja un desplazamiento del equilibrio entre RWGS y metanación condicionado por la disponibilidad energética de los sitios activos.

Las Figuras 4.14 y 4.15 muestran el comportamiento del rendimiento y la productividad (STY) de CH_4 en función de la temperatura de reacción para los diferentes catalizadores evaluados. En todos los casos se observa un incremento progresivo tanto del rendimiento como de la productividad de CH_4 conforme aumenta la temperatura, lo cual es coherente con la mejora en la cinética de reacción.

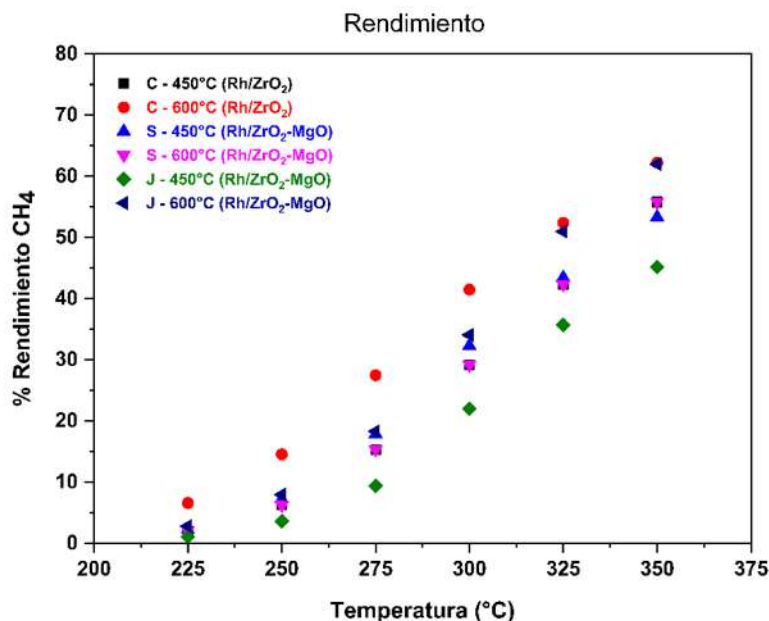


Figura 4.14 Rendimiento. % Rendimiento CH₄

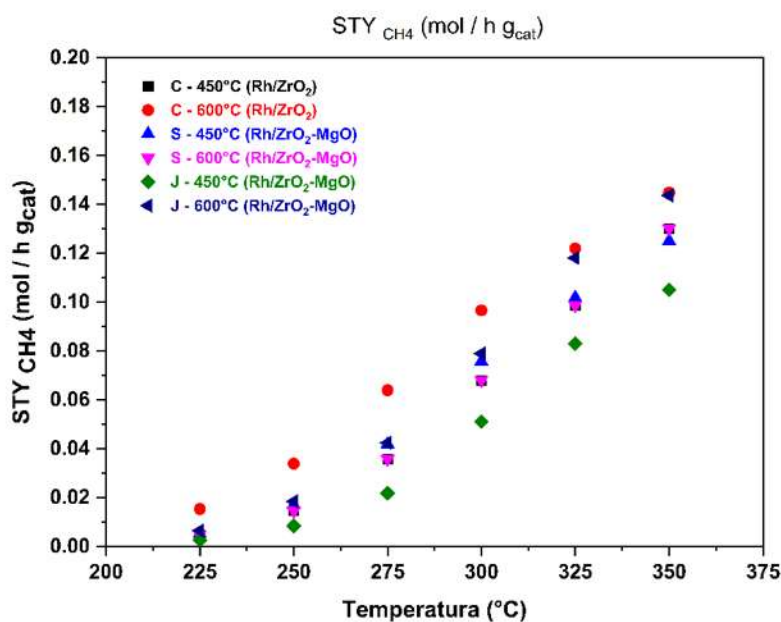


Figura 4.15 STY_{CH₄}.

A partir de 275 °C, los catalizadores calcinados a 600 °C (C-600 °C, J-600 °C y S-600 °C) presentan los valores más altos de rendimiento de CH₄, indicando que, en este intervalo de temperatura, el CO₂ convertido se transforma principalmente en metano. Como consecuencia, estos materiales también exhiben las

RESULTADOS

productividades más elevadas. Por ejemplo, a 350 °C, los catalizadores C-600 y J-600 °C alcanzan productividades máximas de 0.145 y 0.144 mol·h⁻¹·gcat⁻¹, respectivamente.

En contraste, los catalizadores calcinados a 450 °C (C-450, J-450 y S-450) muestran valores ligeramente inferiores de rendimiento y productividad en todo el intervalo de temperaturas. Este comportamiento está asociado a una menor proporción de CO₂ que se transforma en CH₄ a bajas temperaturas, lo cual impacta directamente el STY, especialmente en la región de 225-275 °C.

Por lo tanto, la relación directa entre el incremento de rendimiento y la productividad confirma la mayor eficiencia catalítica de los materiales calcinados a 600 °C, particularmente a temperaturas medias y elevadas.

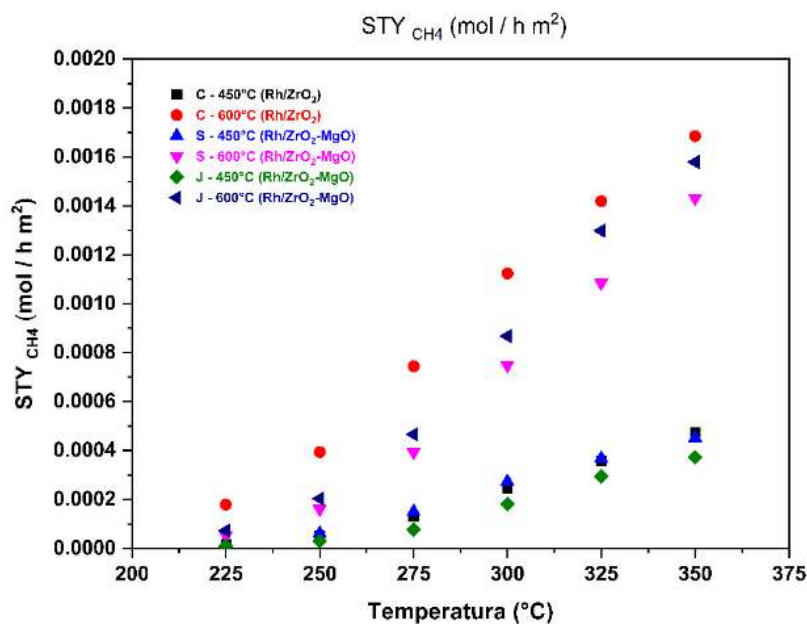


Figura 4.16 STY_{CH₄} en función del área superficial específica.

Contrariamente a lo que se podría esperar de sistemas catalíticos heterogéneos, donde una mayor área superficial específica generalmente favorece la actividad, se observó una relación inversa en los materiales estudiados. A pesar de que los catalizadores calcinados a 450 °C presentan áreas superficiales significativamente mayores (hasta casi cuatro veces más altas que sus contrapartes

calcinadas a 600 °C, su actividad catalítica, expresada en términos de STY_{CH_4} en función del área superficial específica, fue claramente inferior en todo el intervalo de temperaturas evaluado (figura 4.16).

Estos resultados experimentales son cruciales, ya que confirman que el área superficial específica no constituye el parámetro determinante en la eficiencia catalítica de estos materiales para la metanación de CO_2 . En cambio, la superioridad en la actividad de los materiales calcinados a 600 °C sugiere que otros factores estructurales y químicos, inducidos por la temperatura de calcinación, son más relevantes. Entre estos, la cristalinidad, la naturaleza de las fases presentes o, más críticamente, una interacción metal-soporte mejorada podrían ser los parámetros clave que favorecen la cinética y selectividad para la formación de metano.

En la Figura 4.17 y la Tabla 4.4 se presentan los resultados de las pruebas de estabilidad de los catalizadores bajo condiciones de reacción continua. Estas pruebas se realizaron a 300 °C con el propósito de evaluar la resistencia a la desactivación bajo un régimen operacional en el que la conversión fuera suficientemente representativa, pero sin acercarse demasiado al equilibrio termodinámico de la reacción.

Trabajar a temperaturas más bajas habría situado al sistema en un régimen de conversión limitada, donde pequeñas variaciones térmicas o de flujo pueden producir variaciones significativas, dificultando una interpretación confiable del comportamiento a largo plazo. Por el contrario, efectuar la prueba a temperaturas superiores (≥ 350 °C) habría incrementado el acercamiento al equilibrio, reduciendo la sensibilidad del sistema para evidenciar pérdidas reales de actividad y enmascarando procesos de desactivación temprana.

Por ello, 300 °C se seleccionó como un punto intermedio óptimo, suficientemente alto para garantizar actividad estable y, a la vez, lo bastante alejado del equilibrio para permitir detectar cambios reales en la actividad catalítica a lo largo de 70 horas de operación. De este modo, las condiciones elegidas permiten comparar de manera consistente la estabilidad intrínseca de los diferentes materiales evaluados.

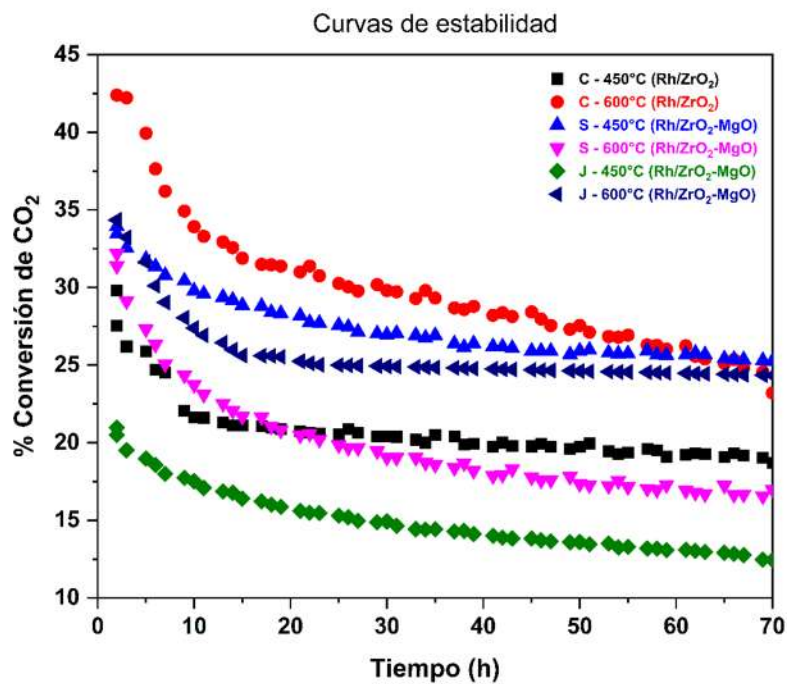


Figura 4.17 Ensayos de estabilidad de los catalizadores a 300 °C.

El catalizador C-600 °C exhibe la máxima actividad inicial ($\approx 42.4\%$), pero también experimenta la mayor desactivación relativa ($\approx 45.3\%$ de pérdida). Este comportamiento sugiere que, pese a su elevada actividad inicial, su estabilidad estructural bajo condiciones de reacción prolongada es limitada.

Tabla 4.4: Resultados de ensayos de estabilidad de los catalizadores.

Catalizador	%Conversión inicial (1h)	%Conversión final (70h)	Pérdida absoluta (p.p.)	Pérdida relativa (%)
C-600°C	42.4	23.2	19.2	45.3
J-600°C	34.4	24.3	10.0	29.2
S-600°C	32.2	17.0	15.2	47.2
C-450°C	29.8	18.7	11.1	37.2
J-450°C	21.0	12.4	8.5	40.7
S-450°C	33.9	25.3	8.7	25.6

En contraste, los catalizadores promovidos con MgO muestran un desempeño más robusto. S-450 °C y J-600 °C registran pérdidas relativas menores (25.6% y 29.2%, respectivamente) y mantienen conversiones finales superiores a la

RESULTADOS

del catalizador no promovido. En particular, S-450 °C alcanza $\approx 25.3\%$, mientras que J-600 °C finaliza en $\approx 24.3\%$.

Un análisis más detallado de la evolución temporal (figura 4.18) muestra que las diferencias entre S-450 °C y J-600 °C no se limitan a sus valores inicial y final, sino a la forma en que se desactivan a lo largo del tiempo.

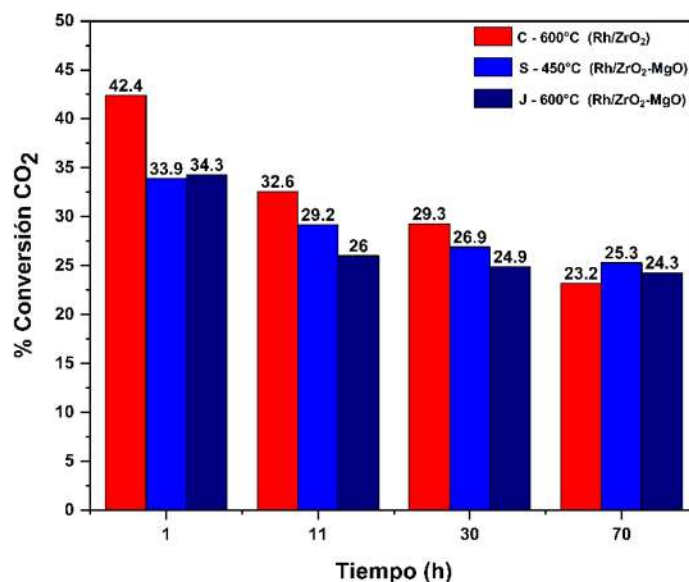


Figura 4.18 Evolución temporal de la estabilidad.

En las primeras etapas de reacción (hora 1), ambos catalizadores presentan conversiones similares ($\sim 34\%$), pero hacia la hora 11 S-450 °C alcanza una conversión cercana al 29 %, mientras que J-600 °C se sitúa alrededor del 26 %, lo que representa una ventaja temporal de ~ 3 puntos porcentuales a favor de S-450 °C. Sin embargo, esta ventaja disminuye progresivamente conforme avanza la prueba: a medida que se llega a horas intermedias (30 h), la diferencia entre ambos se reduce a aproximadamente 1–2 puntos porcentuales, hasta converger en la zona final de la prueba ($\approx 25.3\%$ para S-450 °C y $\approx 24.3\%$ para J-600 °C).

Esta disminución gradual de la diferencia entre S-450 °C y J-600 °C indica que el catalizador S-450 °C continúa perdiendo actividad a lo largo del tiempo, mientras que J-600 °C muestra una desactivación más moderada una vez superadas las primeras horas de operación. Entre la hora 11 y la hora 70, S-450 °C

pierde alrededor del 14 % de su actividad, mientras que J-600 °C solo disminuye en torno al 7 %, lo que evidencia que el sólido cristalino J-600 °C presenta una estabilidad intrínseca superior en régimen estacionario. En este contexto, la aparente ventaja final de S-450 °C en conversión (menos de 1 punto porcentual) debe interpretarse con cautela, ya que se acompaña de una desactivación más pronunciada en el tiempo, mientras que J-600 °C mantiene un comportamiento más estable y predecible, deseable para aplicaciones de operación prolongada.

Para determinar la causa fundamental de desactivación que causó la caída de actividad observada, se procedió a realizar un análisis CHNS (Tabla 4.5), el cual se realizó únicamente en los tres catalizadores que mostraron el mayor desempeño catalítico (C-600 °C, J-600 °C y S-450 °C), con el fin de evaluar la posible relación entre el depósito de carbono y la estabilidad durante la metanación de CO₂.

Tabla 4.5: Análisis CHNS.

Análisis CHNS								
(Nitrógeno, carbono, hidrógeno, azufre) (%)								
Catalizador	A				B			
	(Material reducido antes de estabilidad)				(Después de estabilidad)			
	N	C	H	S	N	C	H	S
C-600 °C	0.00	0.08	0.25	0.00	0.00	18.69	0.05	0.00
J-600 °C	0.00	0.18	0.29	0.00	0.00	17.08	0.09	0.00
S-450 °C	0.00	0.56	1.44	0.00	0.00	9.56	0.22	0.00

El análisis confirma la presencia de carbono residual después de la prueba de estabilidad en los catalizadores evaluados. En términos generales, se observa que un mayor contenido de carbono tiende a asociarse con una mayor pérdida de actividad, como ocurre en C-600 °C, que presenta el porcentaje más alto de carbono

retenido (18.69 %) junto con una de las mayores pérdidas relativas de conversión. Sin embargo, esta relación no es estricta: J-600 °C exhibe un contenido de carbono similar (17.08 %), pero mantiene una desactivación considerablemente menor. Este contraste indica que el contenido total de carbono no basta para explicar por sí solo el comportamiento de estabilidad, por lo que dicha correlación debe interpretarse de forma moderada.

Una posible explicación a esta diferencia puede relacionarse con la química superficial modulada por el soporte. La incorporación de MgO podría incrementar la basicidad del sólido y favorecer la formación de carbonatos y formiatos superficiales con mayor carácter inestable o reversible, los cuales pueden hidrogenarse o desorberse bajo condiciones de reacción sin comportarse necesariamente como depósitos tipo coque. En contraste, en C-600 °C, soportado únicamente en ZrO_2 , con una menor basicidad y una interacción metal-soporte distinta pueden favorecer la retención de especies carbonosas más estables o de difícil eliminación, contribuyendo a un bloqueo más persistente de los sitios catalíticos.

El comportamiento de S-450 °C respalda esta interpretación: a pesar de presentar un bajo contenido de carbono residual (9.56 %), muestra pérdida de actividad, lo que sugiere que parte de la desactivación puede originarse en la acumulación transitoria de especies oxigenadas (como formiatos) que bloquean temporalmente la superficie activa sin permanecer como carbono estable al final del ensayo. En conjunto, los resultados sugieren que la desactivación durante la metanación de CO_2 no depende exclusivamente de la cantidad de carbono retenido, sino de la naturaleza y reversibilidad de las especies superficiales formadas, las cuales pueden estar influenciadas por la basicidad del soporte.

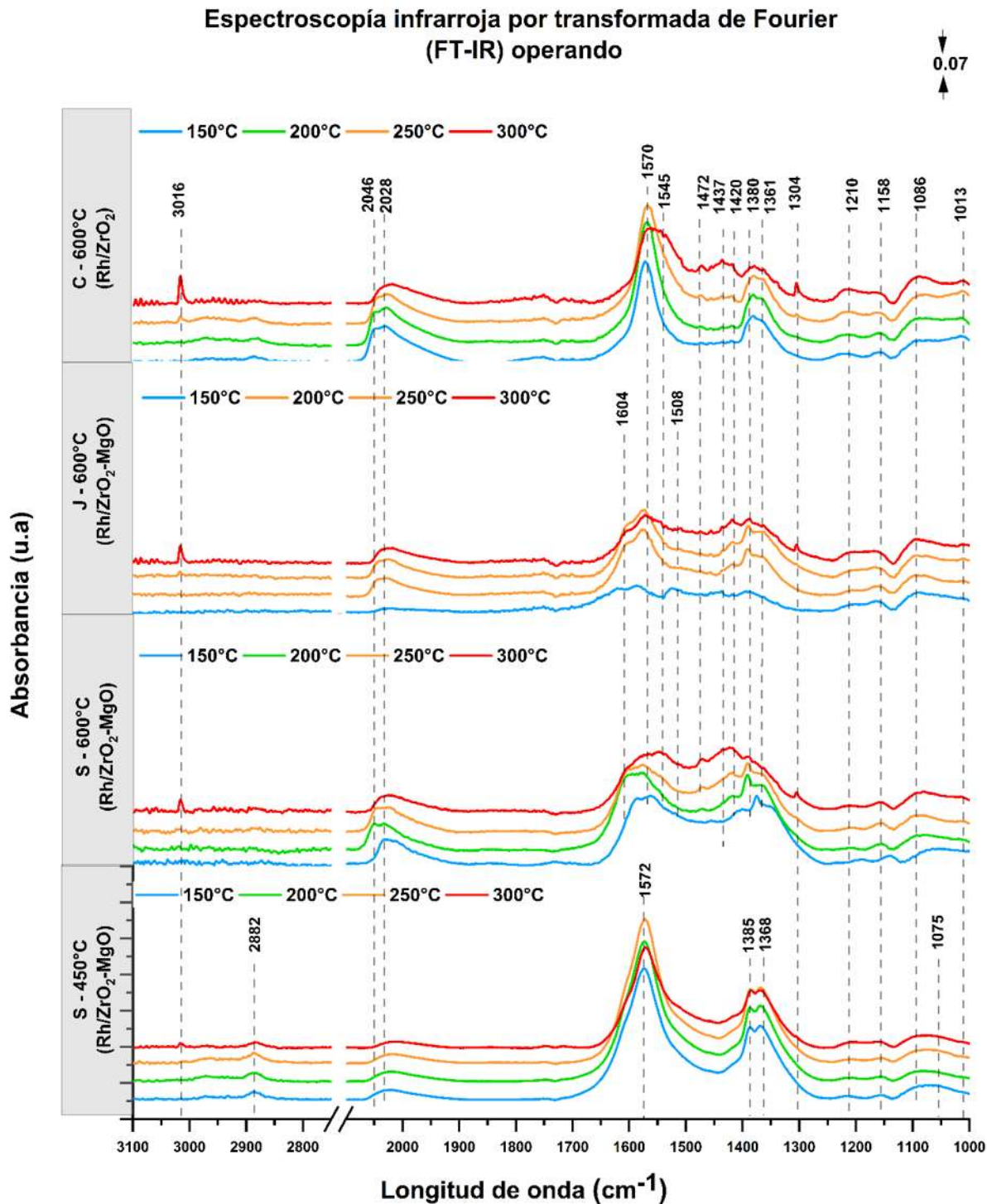
4.7 FT - IR operando $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 

Figura 4.19 FT-IR operando. Los espectros fueron normalizados con respecto a la masa de la pastilla utilizada en la celda de reacción.

RESULTADOS

Utilizando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en condiciones operando se estudiaron las especies superficiales formadas durante la metanación de CO₂. El análisis se realizó únicamente para los catalizadores que mostraron la mayor actividad catalítica, con el objetivo de correlacionar directamente la naturaleza de los intermediarios superficiales con su desempeño en la reacción.

Los espectros (figura 4.19) mostraron la presencia de modos vibracionales característicos que se asignaron a especies carbonatos, formiatos, especies metoxi y CO linealmente adsorbido. Estas asignaciones son fundamentales para comprender la naturaleza de los intermediarios de reacción y su interacción con la superficie catalítica. Adicionalmente, la formación de productos en fase gas se confirmó mediante espectrometría de masas acoplada al sistema FT-IR-operando; los registros completos de las señales de masas se presentan en el Anexo III como respaldo experimental.

Se observaron bandas a 3016 y 1304 cm⁻¹ las cuales fueron atribuidas a los modos vibracionales $\nu(\text{CH})$ y $\delta(\text{CH})$ del metano en fase gaseosa, respectivamente, en concordancia con lo reportado previamente (Mendoza-Núñez et al., 2022; Sharma et al., 2016; Solís-García et al., 2017). Además, la banda a 2882 cm⁻¹ se asignó a la vibración $\nu(\text{CH})$ de especies formiato superficiales en configuración bidentada (Ma et al., 2005; Solís-García et al., 2017), de acuerdo con estudios anteriores en catalizadores de Rh soportados en ZrO₂.

Las bandas a 2046 y 2028 cm⁻¹ se asignaron a especies de CO_{ads} sobre Rh. La señal en 2046 cm⁻¹ corresponde al CO lineal en configuración (atop) sobre un átomo de Rh individual, como ha sido reportado por Mendoza-Núñez et al. (2022).

Por otro lado, la señal a 2028 cm⁻¹ presenta una asignación más compleja. Esta banda podría estar relacionada con cambios en la coordinación o la cobertura del CO

Especies carbonato fueron detectadas a 1508, 1472 y 1437 cm⁻¹. Las bandas en 1508 y 1472 cm⁻¹ corresponden a carbonatos monodentados, en concordancia con lo descrito por Pokrovskii et al. (2001). Una banda distintiva en 1437 cm⁻¹ se

asignó a la vibración simétrica de carbonatos polidentados sobre superficies de ZrO_2 . (Ayala-Flores et al., 2025; Pokrovski et al., 2001).

La señal en 1420 cm^{-1} con vibración tipo $\nu_s(\text{CO}_3)$ se asigna a carbonatos que se encuentran en el interior del sólido y no en la superficie del catalizador, estos se derivan de la formación de la fase activa carbonatada. Informaron Westermann et al., (2015) que estos carbonatos de volumen, también llamados “free bulk carbonates” no participan en la reacción de metanación.

Las señales en 1604 y 1219 cm^{-1} se les atribuyen a especies bicarbonato con el modo de vibración $\nu_a(\text{CO}_3)$ y $\delta(\text{OH})$ respectivamente (Westermann et al., 2015; Mendoza-Núñez et al. 2022).

Al igual que lo reportado por Busca et al. (1987), quienes atribuyeron la banda similar (1570 cm^{-1}) a la adsorción de ácido fórmico sobre el dióxido de zirconio, así mismo se asignaron las bandas a 1570 y 1572 cm^{-1} al modo de vibración $\nu_a(\text{CO}_2)$ del formiato superficial sobre el ZrO_2 (Solís-García et al., 2017).

Para las señales $1385, 1380, 1368$ y 1365 cm^{-1} pueden atribuirse a los modos de vibración $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_2)$ y $\nu_s(\text{CO}_2)$ de las especies de formiato enlazadas a sitios Zr^{+4} en configuración bidentada, respectivamente (Mendoza-Núñez et al., 2022; Sharma et al., 2016; Solís-García et al., 2017; Ma. Z. et al., 2005; Busca G., et al., 1987).

La asignación de las bandas que aparecieron aproximadamente a $1204, 1162, 1158, 1086, 1075$ y 1013 cm^{-1} no es sencilla ya que entran dentro de una región conocida como huella dactilar (Skoog, Holler & Crouch, 2007), las bandas de absorción en este intervalo de onda son el resultado de las vibraciones de la red del soporte y de especies estables. Otros (Jung & Bell, 2001; Binet & Daturi, 2001). han reportado la presencia de bandas IR que oscilan entre 1106 y 1163 cm^{-1} y entre 1032 y 1083 cm^{-1} durante la adsorción de metanol en óxidos metálicos, y las han atribuido a los modos de vibración $\nu(\text{CO})$ de especies metoxi enlazadas linealmente y por puente a sitios ácidos de Lewis en óxidos metálicos, respectivamente. (Solís-García et al., 2017).

C – 600 °C (Rh/ZrO₂)

La figura 4.20 muestra la evolución de los espectros FT-IR operando, presentados de forma superpuesta para facilitar la comparación de la intensidad de bandas, para el catalizador C-600 °C (Rh/ZrO₂). A partir de los 150 °C, se observa un incremento en las señales asociadas tanto a los carbonilos de Rh (2046 y 2028 cm⁻¹) como a los formiatos (1570, 1382 y 1365 cm⁻¹) comenzaron a intensificarse, alcanzando su máxima intensidad alrededor de los 200 °C. Posteriormente, todas disminuyeron progresivamente conforme continuó el calentamiento excepto la banda a 2028 cm⁻¹, cuya disminución ocurre de manera más lenta. Simultáneamente, surgieron dos nuevas bandas en 3016 y 1304 cm⁻¹, correspondientes a los modos vibracionales $\nu(\text{CH})$ y $\delta(\text{CH})$ del metano en fase gaseosa. Su presencia confirma la formación de CH₄ in situ, bajo condiciones cercanas a las empleadas a los ensayos catalíticos.

La desaparición gradual de las bandas de formiato superficial (1570 cm⁻¹) y formiatos bidentados (1380 y 1361 cm⁻¹) coincide con la aparición del metano, lo que sugiere que los formiatos actúan como intermediarios reactivos, reaccionando con átomos de hidrógeno disociados en los sitios metálicos de Rh (Solís-García et al., 2022).

Respecto a los carbonilos lineales, la disminución selectiva de la señal a 2046 cm⁻¹ a partir de 250 °C, junto con la lenta evolución de la banda a 2028 cm⁻¹ sugiere la coexistencia de rutas asociativa y disociativa en la hidrogenación del CO₂, con un predominio de la vía asociativa bajo estas condiciones.

Finalmente se detectó una banda en 1472 cm⁻¹, atribuida a carbonatos superficiales sobre ZrO₂. Sin embargo, como su intensidad se mantuvo prácticamente invariable, se considera que estos carbonatos probablemente no desempeñan un papel activo en la catálisis (Solís-García et al., 2017; Daturi et al., 2000; Kock et al., 2013; Mendoza-Núñez et al., 2022).

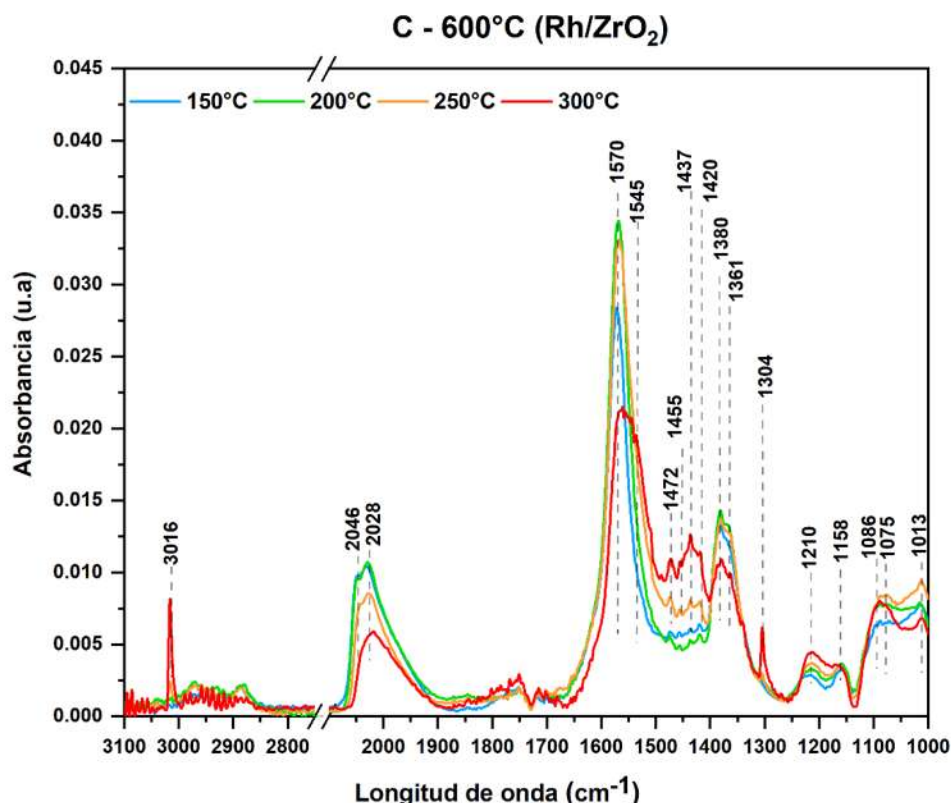


Figura 4.20 FT-IR operando C-600 °C. Los espectros fueron normalizados con respecto a la masa de la pastilla utilizada en la celda de reacción.

J- 600 °C (Rh/ZrO₂-MgO)

La figura 4.21 muestra los espectros FT-IR operando superpuestos para el catalizador J-600 °C (Rh/ZrO₂-MgO). Las especies de carbonilo (2046 y 2028 cm⁻¹) se forman de manera similar a lo que ocurre en el catalizador sin MgO, es decir, a partir de la disociación del CO₂ y de la deshidroxilación de formiatos superficiales. Esto sugiere que tanto el soporte como el rodio participan activamente en la activación del dióxido de carbono.

Con el incremento de la temperatura, las señales asignadas a formiatos superficiales y bidentados (1570, 1380 y 1361 cm⁻¹) aumentan inicialmente y alcanzan un máximo alrededor de 200 °C, para posteriormente disminuir. Esta

evolución sugiere que los formiatos no son especies espectadoras, sino intermediarios que participan en la reacción.

Las bandas en 1604 y 1508 cm^{-1} , asociadas a bicarbonatos y carbonatos monodentados, disminuyen mientras los formiatos aumentan, lo que sugiere que estos carbonatos/bicarbonatos se transforman en formiatos, los cuales a su vez se hidrogenan para producir metano.

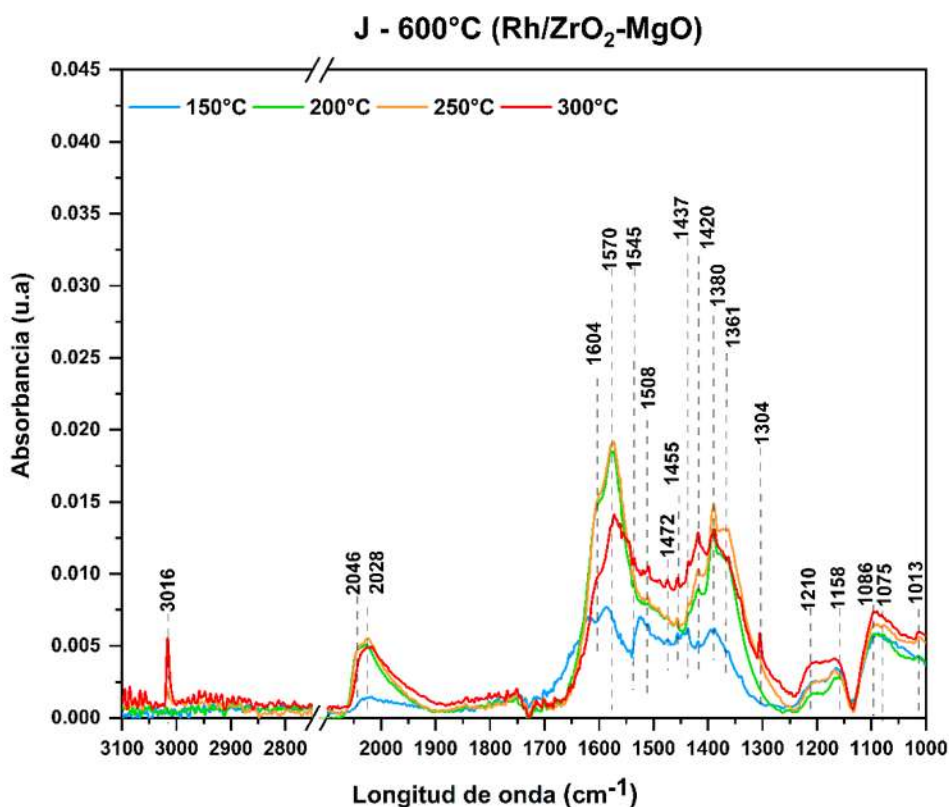


Figura 4.21 FT-IR operando J-600 °C. Los espectros fueron normalizados con respecto a la masa de la pastilla utilizada en la celda de reacción.

Destaca la presencia de la banda en 1604 cm^{-1} en la muestra con MgO, ausente en el catalizador sin MgO. Esta diferencia indica que la incorporación de MgO modifica la forma en que el CO_2 se adsorbe sobre la superficie, favoreciendo la estabilización de carbonatos o formiatos con distinta geometría. En otras palabras, la adición de MgO incrementa la basicidad superficial del sólido, lo que repercute directamente en la naturaleza y la estabilidad de los intermediarios.

En paralelo, la banda de carbonilos lineales de Rh a 2046 cm^{-1} aumenta con la temperatura y posteriormente disminuye, mientras que la banda a 2028 cm^{-1} solo se atenúa de forma leve. Este comportamiento sugiere que, aunque parte del CO_2 puede disociarse en los sitios metálicos del rodio, una fracción del CO adsorbido permanece estable aun en condiciones donde ya se detecta metano, lo que refleja la coexistencia de rutas asociativa y disociativa, con predominio de la vía asociativa acelerada por la presencia de MgO. En esta vía, el CO_2 adsorbido como carbonatos y formiatos se transforma más rápidamente en intermediarios formiato, que posteriormente se hidrogenan para generar CH_4 .

Finalmente, de manera simultánea con el consumo de estas especies intermedias, aparecen dos nuevas bandas en 3016 y 1304 cm^{-1} , correspondientes a los modos vibracionales $\nu(\text{CH})$ y $\delta(\text{CH})$ del metano en fase gaseosa, confirmando la formación de CH_4 in situ.

S – 600 °C (Rh/ZrO₂-MgO)

La Figura 4.22 muestra los espectros FT-IR operando superpuestos del catalizador S-600 °C (Rh/ZrO₂-MgO). En términos generales, este material reveló un comportamiento superficial similar al del catalizador J-600 °C, en cuanto a la naturaleza de las especies formadas, lo que indica que la ruta fundamental de la metanación (vía asociativa a través de formiatos) es similar. Sin embargo, la evolución térmica de estas especies revela diferencias importantes en su reactividad.

Los formiatos se identifican por las bandas a 1570 cm^{-1} y por el doblete en 1380 y 1361 cm^{-1} , cuyas intensidades aumentan hasta aproximadamente 200 °C . A 250 °C , estas señales comienzan a disminuir, lo que indica que los formiatos efectivamente se consumen. No obstante, a esta temperatura las bandas de metano (3016 y 1304 cm^{-1}) aún son de muy baja intensidad, lo que revela que la hidrogenación de los formiatos hacia CH_4 ocurre de manera muy limitada. Esto sugiere que parte de los formiatos consumidos a 250 °C puede transformarse en

otras especies superficiales (como carbonatos o CO adsorbido) o descomponerse sin producir metano de forma significativa.

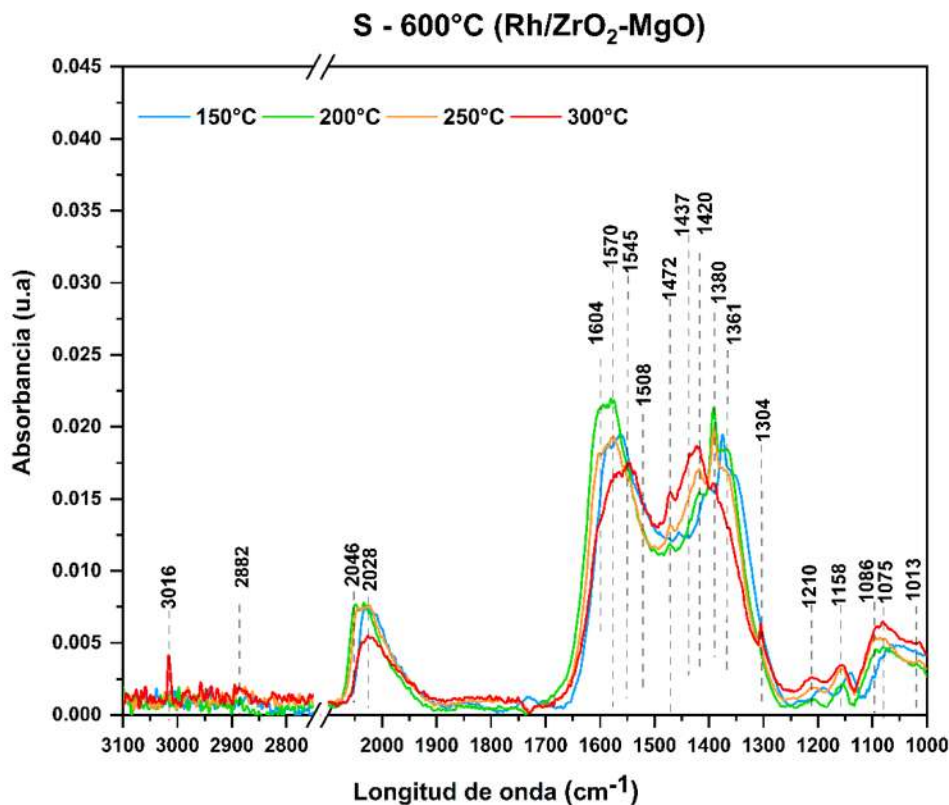


Figura 4.22 FT-IR operando S-600 °C. Los espectros fueron normalizados con respecto a la masa de la pastilla utilizada en la celda de reacción.

Las señales asociadas a carbonatos monodentados (1472 cm⁻¹) y polidentados (1437 y 1420 cm⁻¹), aumentan con la temperatura y permanecen prácticamente estables, lo que indica que estas especies están fuertemente adsorbidas y participan de manera limitada en la reacción.

La banda de bicarbonato a 1604 cm⁻¹ aparece con baja intensidad y se mantiene invariable, reflejando una superficie con especies más estables y menos reactivas en comparación con J-600 °C.

En cuanto a los carbonilos de Rh, ambas bandas (2046 y 2028 cm⁻¹) disminuyen con la temperatura, confirmando la participación del rodio en la

activación del CO_2 . Sin embargo, esta disminución no se traduce en una producción temprana de metano: la formación de CH_4 solo se observa claramente a $300\text{ }^\circ\text{C}$, cuando la desaparición de formiatos y carbonilos es más marcada. Esto indica que, en el catalizador S-600 $^\circ\text{C}$, la etapa limitante no es la formación de formiatos, sino su hidrogenación hacia metano, la cual requiere temperaturas más elevadas.

En conjunto, estos resultados muestran que el catalizador S-600 $^\circ\text{C}$ sigue favoreciendo en mayor medida la ruta asociativa que J-600 $^\circ\text{C}$, ya que genera las mismas especies superficiales características de la metanación. Sin embargo, la evolución térmica de estos intermediarios es diferente. En S-600 $^\circ\text{C}$, el consumo de formiatos comienza alrededor de $250\text{ }^\circ\text{C}$, pero la formación clara de metano no se manifiesta hasta aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, momento en el que también se observa una disminución más evidente de los carbonilos de Rh. Esto indica que, aunque los formiatos empiezan a reaccionar desde $250\text{ }^\circ\text{C}$, la hidrogenación hacia CH_4 es menos eficiente a temperaturas bajas y requiere alcanzar $300\text{ }^\circ\text{C}$ para activarse de manera apreciable. Estas diferencias no implican un cambio en el mecanismo de reacción, sino variaciones en la cinética superficial que podrían derivarse del método de síntesis, el cual modifica la distribución del MgO y la accesibilidad de los sitios activos, afectando la temperatura a la que los intermediarios se transforman efectivamente en metano.

S – $450\text{ }^\circ\text{C}$ (Rh/ZrO₂-MgO)

Las vibraciones (figura 4.23) de las especies superficiales, formiato ($2882, 1572, 1385$ y 1368 cm^{-1}), presentan una gran intensidad, indicando una fuerte cobertura de la superficie desde $150\text{ }^\circ\text{C}$. Al aumentar la temperatura de 150 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ no se observa un consumo evidente de estos grupos; sin embargo, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ las bandas de formiato disminuyen de manera clara, lo que demuestra que su consumo sí ocurre, pero únicamente a temperaturas elevadas. Esto indica que los formiatos están fuertemente anclados a la superficie y requieren una energía de activación mayor para transformarse en las siguientes etapas de la reacción.

RESULTADOS

El efecto de esta elevada estabilidad superficial también se refleja en la formación de metano. Las vibraciones del CH₄ gaseoso (3016 y 1304 cm⁻¹), prácticamente ausentes hasta 250 °C, comienzan a observarse a 300 °C, confirmando que la hidrogenación de los formiatos hacia metano se activa principalmente a esta temperatura. Por tanto, la baja formación de metano a temperaturas menores no implica un cambio de mecanismo, sino que evidencia que la ruta asociativa está presente, pero requiere mayor energía térmica para avanzar de manera eficiente.

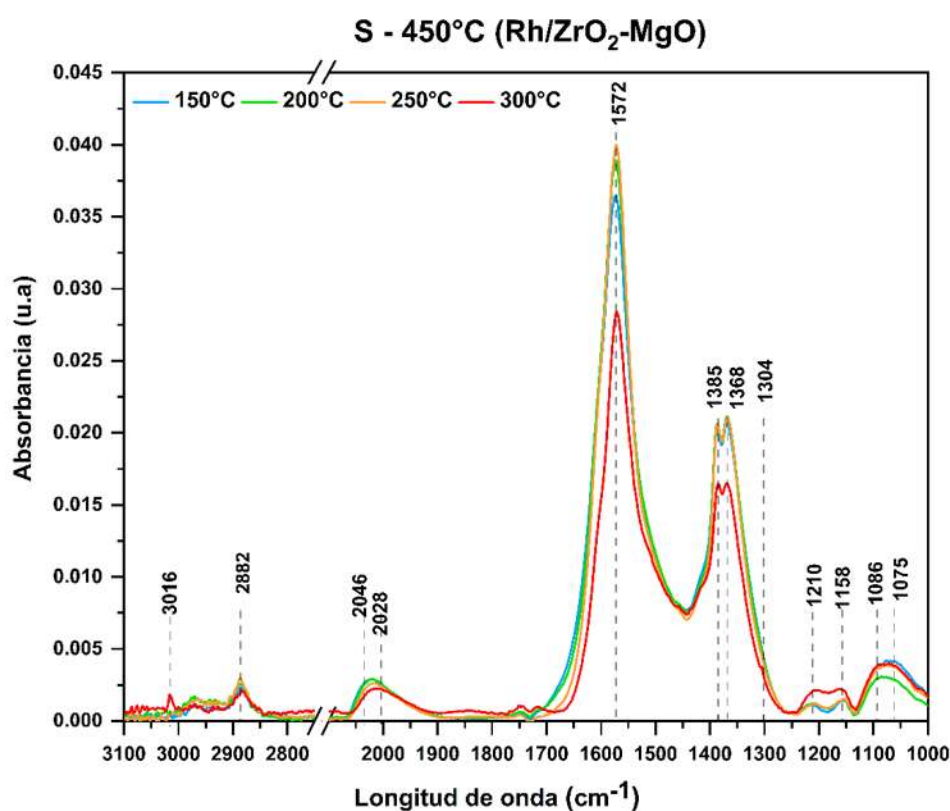


Figura 4.23 FT-IR operando S-450 °C. Los espectros fueron normalizados con respecto a la masa de la pastilla utilizada en la celda de reacción.

Finalmente, las bandas asociadas a los carbonilos de Rh (2046 y 2028 cm⁻¹) también disminuyen con la temperatura, aunque en menor medida que en otros materiales, lo que indica que la participación de los sitios metálicos en la activación del CO₂ ocurre, pero de forma menos pronunciada en este catalizador. En conjunto, estos resultados sugieren que S-450 °C sigue la vía asociativa a través de formiatos,

pero la transformación de los intermediarios solo se activa de forma clara a 300 °C debido a la fuerte interacción de estas especies con la superficie de baja cristalinidad del material.

Las diferencias observadas entre los catalizadores calcinados a 450 °C y 600 °C pueden comprenderse considerando los cambios estructurales que experimenta el soporte $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ al aumentar la temperatura de calcinación y cómo estos afectan la interacción metal-soporte y la dinámica superficial durante la metanación de CO_2 .

En el caso de los catalizadores S-600 °C y J-600 °C, la mayor temperatura de tratamiento favorece la cristalización del soporte (como se observó en DRX), generando una superficie más ordenada y con menor densidad de defectos. Este tipo de estructura tiende a establecer una interacción metal-soporte más equilibrada, permitiendo que los intermediarios formados durante la reacción se generen y transformen con mayor facilidad. Este equilibrio se traduce en una mayor eficiencia en la conversión de los intermediarios hacia metano a temperaturas intermedias, reflejando una reactividad más dinámica y favorable.

Por el contrario, el catalizador S-450 °C conserva una estructura de baja cristalinidad, rica en defectos y en sitios básicos heterogéneos. Esta configuración favorece una interacción metal-soporte más fuerte, generando especies metálicas más estables y un anclaje intenso de los intermediarios. Aunque esto puede facilitar la activación inicial del CO_2 , también provoca que dichas especies queden fuertemente retenidas sobre la superficie y requieran mayor energía térmica para transformarse en productos finales. En este sentido, la alta estabilidad superficial del catalizador de baja cristalinidad se convierte en un obstáculo para la reacción global, ya que los intermediarios se acumulan y requieren temperaturas más elevadas para hidrogenarse de manera efectiva.

En conjunto, estos resultados sugieren que la estructura cristalina del soporte juega un papel clave en el desempeño catalítico. Mientras que la baja cristalinidad provoca una adsorción excesiva y una menor movilidad de las especies reactivas, la fase cristalina ofrece un entorno más propicio para la conversión eficiente de los

intermediarios. Por tanto, la evolución estructural del sistema $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ con la temperatura no solo modifica la textura y la estabilidad del soporte, sino que determina la manera en que el catalizador equilibra la activación y el consumo del CO_2 durante la metanación.

En los materiales cristalinos (calcinados a $600\text{ }^\circ\text{C}$), el cambio en la intensidad de las bandas asociadas a formiatos y carbonilos con el aumento de temperatura indica que ambas especies participan activamente en la formación de metano. Este comportamiento sugiere la coexistencia de ambas rutas de reacción, predominando la vía asociativa, en la cual el CO_2 se activa a través de intermediarios como formiatos y carbonatos antes de generar CH_4 .

En contraste, en el sólido calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$, las bandas de formiato se mantienen prácticamente sin variación entre 150 y $250\text{ }^\circ\text{C}$, lo que refleja su elevada estabilidad superficial y una participación limitada en este intervalo. Sin embargo, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ estas especies comienzan a consumirse claramente, acompañándose de la aparición de metano, lo que confirma que la vía asociativa también opera en este material, aunque requiere mayor energía térmica para activarse de forma efectiva. Las variaciones observadas en las bandas de los carbonilos con la temperatura indican que la contribución disociativa está presente, pero no domina el proceso.

Es importante destacar que tanto S- $450\text{ }^\circ\text{C}$ como S- $600\text{ }^\circ\text{C}$ comparten el mismo método de síntesis, lo cual podría explicar que, pese a sus diferencias estructurales, ambos materiales activen de manera efectiva la hidrogenación de formiatos únicamente a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Esto sugiere que la ruta de síntesis juega un papel determinante en la naturaleza y fuerza de los sitios superficiales responsables de la transformación de los intermediarios.

Finalmente, aunque la vía asociativa predomina en todos los catalizadores, la contribución disociativa no puede descartarse por completo, ya que ambas rutas pueden coexistir en distintos grados dependiendo de la estructura y del modo en que la síntesis define la distribución de los sitios activos. En conjunto, los resultados de FT-IR operando evidencian que las características estructurales y la química superficial del soporte controlan la formación y estabilidad de los intermediarios

adsorbidos, reflejándose en diferencias claras en la cinética de activación y transformación del CO₂.

5. CONCLUSIONES

El desarrollo y estudio de catalizadores de Rh soportados en $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ mesoporosos permitió establecer la relación entre las propiedades estructurales, texturales y catalíticas del sistema y su desempeño en la metanación de CO_2 . Los resultados obtenidos respaldan la hipótesis planteada, demostrando que la incorporación de MgO en la zirconia fortalece la estabilidad estructural del soporte, modula la interacción metal-soporte y favorece una mayor actividad, selectividad y estabilidad del catalizador durante la reacción.

Los análisis de DRX y Raman evidenciaron que el MgO induce transformaciones estructurales relevantes, promoviendo la estabilización de la fase cúbica en los catalizadores calcinados a 600 °C, los cuales mostraron menor densidad de defectos y mayor homogeneidad superficial. A pesar de que la calcinación a alta temperatura redujo el área superficial específica debido al colapso parcial de la mesoestructura, esta propiedad no fue determinante en la actividad catalítica: la serie 600 °C con menor área fue sistemáticamente la más activa.

Las imágenes de MET y STEM-EDS confirmaron una dispersión homogénea de Rh, Zr y Mg, evidenciando que el método sol-gel asistido permite integrar de manera eficiente los componentes en la matriz mesoporosa. Los estudios FT-IR de adsorción de CO revelaron la presencia simultánea de especies metálicas (Rh^0) y oxidadas (Rh^+). No obstante, no puede descartarse que las especies Rh^+ detectadas correspondan a estados transitorios o a una oxidación parcial generada durante el pretratamiento o el análisis espectroscópico. Aun así, la coexistencia de distintos estados de oxidación del Rh sugiere una interfaz metal-soporte compleja, potencialmente relevante en los procesos de activación del CO_2 .

El FT-IR operando permitió identificar in situ los intermediarios superficiales formados durante la reacción (formiatos, carbonatos, bicarbonatos y carbonilos) y relacionarlos con la estructura del soporte. En todos los catalizadores se observó la formación temprana de formiatos, lo que indica que la vía asociativa está presente en todos los materiales. Asimismo, la presencia simultánea de carbonilos de Rh sugiere que la vía disociativa también opera, aunque en menor proporción. Por

CONCLUSIONES

tanto, los resultados no permiten asignar un mecanismo único, sino que apuntan a la coexistencia de ambas rutas, con predominio de la ruta asociativa en las condiciones estudiadas.

La eficiencia con la que cada catalizador transforma estos intermediarios depende del grado de cristalinidad del soporte. Los materiales calcinados a 600 °C, más ordenados estructuralmente, activaron la hidrogenación de formiatos a temperaturas intermedias, lo que se reflejó en mayor actividad y selectividad hacia metano. En contraste, el catalizador S-450 °C, de baja cristalinidad, retuvo los intermediarios con mayor fuerza y solo activó su hidrogenación hacia CH₄ a temperaturas más altas (≈300 °C). Esto demuestra que S-450 °C también es un catalizador eficiente, pero requiere superar una barrera energética superior asociada a su estructura más defectuosa.

En las pruebas de catalíticas, todos los catalizadores mostraron actividad y alta selectividad hacia CH₄, particularmente los calcinados a 600 °C (≈100 %). Entre ellos, J-600 °C sobresalió por combinar alta conversión, excelente selectividad y alta estabilidad durante 70 h de operación, lo que lo posiciona como el material con mayor potencial para aplicaciones prolongadas. Aunque el catalizador S-450 °C mostró una conversión final comparable y una buena estabilidad relativa, su necesidad de mayor temperatura para activar la transformación de intermediarios limita su eficiencia en condiciones moderadas.

En conjunto, los resultados demuestran que la adición de MgO no solo incrementa la basicidad, sino que modifica la interfase Rh-ZrO₂-MgO, estabiliza fases cristalinas y controla la fuerza de adsorción de los intermediarios superficiales. De este modo, el catalizador Rh/ZrO₂-MgO calcinado a 600 °C mediante la ruta de síntesis “Juntos” (J-600 °C) se identifica como el sistema con el mejor equilibrio entre actividad, selectividad y estabilidad, mientras que S-450 °C representa una alternativa eficiente a temperaturas más altas.

6. REFERENCIAS

- Alarcón Rodríguez, J. M. (2017). *Desarrollo de nuevos procesos de combustión con captura de CO₂ empleando óxidos metálicos*. (Tesis doctoral, Programa de Doctorado en Ingeniería Energética).
- Alam, M. I., Cheula, R., Moroni, G., Nardi, L., & Maestri, M. (2021). Mechanistic and multiscale aspects of thermo-catalytic CO₂ conversion to C1 products. *Catalysis Science & Technology*, 11(20), 6601–6629. <https://doi.org/10.1039/D1CY00922B>
- Aldana, P. A. U., Ocampo, F., Kobl, K., Louis, B., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., Bazin, P., Thomas, S., & Roger, A. C. (2013). Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*, 215, 201–207. [10.1016/j.cattod.2013.02.019](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.019)
- Al-Fatesh, A. S., Kaydouh, M.-N., Ahmed, H., Ibrahim, A. A., Alotibi, M. F., Osman, A. I., & El Hassan, N. (2023). Sr Promoted Ni/W–Zr Catalysts for Highly Efficient CO₂ Methanation: Unveiling the Role of Surface Basicity. *Langmuir*, 39(49), 17723–17732. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c02304>
- Álvarez Guzmán, F. (1993). Preparación de zirconia por medio del proceso sol-gel particulado y su caracterización (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
- Amirmohammad Arjomand, K., & Ehsan, H. (2024). Design and energy, exergy, and exergoeconomic analyses of a novel biomass-based green hydrogen and power generation system integrated with carbon capture and power-to-gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52(A), 177–189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.10.084>
- Aresta, M., Dibenedetto, A., & Quaranta, E. (2015). *Reaction Mechanisms in Carbon Dioxide Conversion*. Springer. [10.1007/978-3-662-46831-9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46831-9)
- Ayala-Flores, F., Huirache-Acuña, R., Solís-García, A., Fierro-González, J. C., Gómez, D., Concepción, P., Berhault, G., Gil, S., López-Chico, D. Y., García-Bordejé, E., & Zepeda, T. A. (2025). Enhancing CO₂ methanation over Rh catalyst

supported on ZrO₂ cubic phase stabilized by MgO addition. *Molecular Catalysis*, 585, 115332. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2024.115332>

Ayinla, R. T., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Sanusi, Y. K., Usman, F., & Adebayo, L. L. (2019). A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activate carbon for energy storage. *Journal of Cleaner Production*, 229, 1427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.116>

Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M., & Espatolero, S. (2017). Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *10.1016/j.rser.2016.11.130*

Barbarossa, V., & Vanga, G. (2015). *Methanation of carbon dioxide* (Presentación en conferencia). XXXIV Meeting of the Italian Section of the Combustion Institute, Santa Maria di Galeria, Roma.

Basahel, S. N., Ali, T. T., Mokhtar, M. M., & Narasimharao, K. (2015). Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters*, 10(1), Artículo 73 [10.1186/s11671-015-0780-z](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0780-z)

Basini, L., Marchionna, M., & Aragno, A. (1992). DRIFT and mass spectroscopic studies on the reactivity of rhodium clusters at the surface of polycrystalline oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 96(23), 9431–9441. <https://doi.org/10.1021/j100202a068>

Bechepeche, A. P., Treu, O., Jr., Longo, E., Paiva-Santos, C. O., & Varela, J. A. (1999). Experimental and theoretical aspects of the stabilization of zirconia. *Journal of Materials Science*, 34, 2751–2756. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004698026465>

Benavides Ballesteros, H. O., & León Aristizabal, G. E. (2007). *Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático*. IDEAM, Colombia.

Bermejo López, A. (2021). *Operación cíclica de adsorción de CO₂ e hidrogenación a CH₄: materiales con función dual, mecanismo y modelado*. (Tesis doctoral). Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Leioa.

- Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelovic, A., & Ruiz, P. (2012). Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh gamma Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 113–114, 2–10. [10.1016/j.apcatb.2011.02.033](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.02.033)
- Botzolaki, G., Goulá, G., Rontogianni, A., Nilaraki, E., Chalmpes, N., Zygouri, P., Karakassides, M., Gournis, D., Charisiou, N., Goulá, M., Papadopoulos, S., & Yentekakis, I. V. (2020). Metanación de en nanopartículas Rh soportadas: el efecto combinado de la capacidad de almacenamiento de oxígeno del soporte y el tamaño de partícula Rh. *Catalizadores*, 10(8), 944. <https://doi.org/10.3390/catal10080944>
- Boucar Diouf, R., & Pode, R. (2015). Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renewable Energy*, 76, 375–380. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.058>
- Brinker, G. W. S. J. (1990). *The physics and chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, CA.
- Calvo Díaz, M. (2016). *Almacenar electricidad produciendo gas natural: Power to Gas*. Gas Natural Fenosa.
- Carrillo Del Corto, J. A. (2013). *Estudio de catalizadores soportados en circona para la reaccion de metanación de dióxido de carbono*. (Tesis de maestría, Universidad de Chile).
- Caruso, R., Benavidez, E., De Sanctis, O., Caracoche, M. C., Rivas, P. C., Cervera, M., Caneiro, A., & Serquis, A. (1997). Phase structure and thermal evolution in coating films and powders obtained by sol–gel process: Part II. ZrO₂–2.5 mol%Y₂O₃. *Journal of Materials Research*, 12(10), 2594–2601. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0345>
- Chafik, T., Kondarides, D. I., & Verykios, X. E. (2000). Catalytic reduction of NO by CO over rhodium catalysts: 1. Adsorption and displacement characteristics investigated by *In Situ* FTIR and Transient-MS Techniques. *Journal of Catalysis*, 190(2), 446–459. [10.1006/jcat.1999.2763](https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2763)

- Chen, W.-M., Tseng, Z.-J., Lee, K.-S., & Chang, J.-S. (2005). Fermentative hydrogen production with *Clostridium butyricum* CGS5 isolated from anaerobic sewage sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 1063–1070. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.008>
- Chervin, C. N., Clapsaddle, B. J., Chiu, H. W., Gash, A. E., Satcher, J. H., Jr., & Kauzlarich, S. M. (2005). Aerogel synthesis of yttria-stabilized zirconia by a non-alkoxide sol-gel route. *Chemistry of Materials*, 17(13), 3945–3951. [10.1021/cm0503679](https://doi.org/10.1021/cm0503679)
- Cooper, J. G., Samuel, S., Green, R., Hattam, L., Röder, M., Welfle, A., & Mcmanus, M. (2020). Exploring temporal aspects of climate-change effects due to bioenergy. *Biomass and Bioenergy*, 142, 105778. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105778>
- Daday, A., Platz, R., & Smith, G. (1977). Anaerobic and aerobic hydrogen gas formation by the blue-green alga *Anabaena cylindrica*. *Applied and Environmental Microbiology*, 34(5), 478–483. <https://doi.org/10.1128/aem.34.5.478-483.1977>
- Denkewicz, R., TenHuisen, K., & Adair, J. (1990). Hydrothermal crystallization kinetics of m-ZrO₂ y t-ZrO₂. *Journal of Materials Research*, 5(11), 2698–2705. <https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2698>
- Díaz Cordero, G. (2012). El cambio climático. *Ciencia y Sociedad*, 37(2), 227–240. [10.22206/cys.2012.v37i2.pp227-240](https://doi.org/10.22206/cys.2012.v37i2.pp227-240)
- Ding, Y., Jiang, Z., Li, Y., Tang, Y., Li, J., Dong, X., Dan, H., Yang, Y., & Duan, T. (2018). Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon (ZrO₂/ZrSiO₄) composite ceramics by a hydrothermal-assisted sol-gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, 735, 2190–2196. [10.1016/j.jallcom.2017.11.368](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.368)
- Dutta, D., De, D., Chauduri, S., & Bhattacharya, S. (2005). Hydrogen production by Cyanobacteria. Review. *Microbial Cell Factories*, 4(36). <https://doi.org/10.1186/1475-2859-4-36>

- Eckle, S., Anfang, H., & Ju, R. (2011). Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO₂ over supported Ru catalysts in H₂-Rich reformat gases.
- Estrella, Y., & Rafael, E. (2005). *Desarrollo de un proceso SCT-CPO para la oxidación parcial catalítica del metano*. (Trabajo especial de grado). Universidad Central de Venezuela.
- Fechete, I., & Védrine, J. (2015). Nanoporous Materials as New Engineered Catalysts for the Synthesis of Green Fuels. *Molecules*, 20(4), 5638–5666. [10.3390/moléculas20045638](https://doi.org/10.3390/molecules20045638)
- Finocchio, E., Busca, G., Forzatti, P., Groppi, G., & Benedetti, A. (2007). State of Supported Rhodium Nanoparticles for Methane Catalytic Partial Oxidation (CPO): FT-IR Studies. *Langmuir*, 23(20), 10419–10426. [10.1021/la7014622](https://doi.org/10.1021/la7014622)
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., & Su, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *Royal Society of Chemistry*, 2, 2358–2368. <https://doi.org/10.1039/C2RA00632D>
- García Sánchez, M. (1999). *Acoplamiento oxidativo de metano sobre catalizadores: MnO₂/ZrO₂, Y₂O₃-MnO₂ / ZrO₂, MgO/ZrO₂ y MnO₂-MgO/ZrO₂*. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México D.F.
- García, V., Fernández, J. J., Ruíz, W., Mondragón, F., & Moreno, A. (2009). Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane. *Catalysis Communications*, 11(4), 240–246. [10.1016/j.catcom.2009.10.003](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.10.003)
- Gayán Sanz, P., & Pérez Vega, R. (2019). Tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂: Chemical Looping Combustion. *Revista del Colegio Oficial de Ingenieros Técnicos de Minas de Aragón*, (29), 35–39.

- Gazzoli, D., Mattei, G., & Valigi, M. (2007). Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca^{2+} and Cd^{2+} in the ZrO_2 structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38(7), 824–831. [10.1002/jrs.1708](https://doi.org/10.1002/jrs.1708)
- Ghaib, K., & Ben-Fares, F. (2018). Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 433–446. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.004>
- González Arranz, S. (2020). *Power to Gas y metanación subterránea*. (Proyecto de fin de grado). E.T.S.I. de Minas y Energía (UPM), Madrid.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., & Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*, 85, 1371–1390. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.066>
- Grigoriev, S. A., Fateev, V. N., Bessarabov, D. G., & Millet, P. (2020). Current status, research trends, and challenges in water electrolysis science and technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(49), 26036–26058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.109>
- Grosso, D., Cagnol, F., Soler-Illia, G. J. de A. A., Crepaldi, E. L., Amenitsch, H., Brunet Bruneau, A., Bourgeois, A., & Sanchez, C. (2004). Fundamentals of Mesostructuring Through Evaporation-Induced Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*, 14(4), 309–322. [10.1002/adfm.200305036](https://doi.org/10.1002/adfm.200305036)
- Guo, X. (2000). Low temperature stability of cubic zirconia. *Physica Status Solidi (a)*, 177(1), 191–201. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(200001\)177:1<191::AID-PSSA191>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(200001)177:1<191::AID-PSSA191>3.0.CO;2-X)
- Hejral, U., Gustafson, J., Skoglundh, M., Dippel, A.-C., Gutowski, O., et al. (2019). Structure–function relationship for CO_2 methanation over ceria supported Rh and Ni catalysts under atmospheric pressure conditions. *Catalysis Science & Technology*, 9(7), 1644–1653. <https://doi.org/10.1039/C8CY02097C>

- Heyl, D., Rodemerck, U., & Bentrup, U. (2016). Mechanistic Study of Low-Temperature Hydrogenation over Modified Catalysts. *ACS Catalysis*, 6(9), 6275–6284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01295>
- He, L., Lin, Q. Q., Liu, Y., & Huang, Y. Q. (2014). Journal of Energy Chemistry, 23(5), 587–592. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60144-3](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60144-3)
- Hezhi Liu, Zou, X., Wang, X., Lu, X., & Ding, W. (2012). Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21(4), 703–707. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60422-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60422-2)
- Hu, J., Brooks, K. P., Holladay, J. D., Howe, D. T., & Simon, T. M. (2007). Catalyst development for microchannel reactors for martian *in situ* propellant production. *Catalysis Today*, 125(1–2), 103–110. [10.1016/j.cattod.2007.01.067](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.01.067)
- Iizuka, T., Tanaka, Y., & Tanabe, K. (1982). Hydrogenation of CO and CO₂ over rhodium catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis*, 76(1), 1–8. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90230-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90230-5)
- INECC. (2018a). *Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero*. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
- INECC. (2018b). *Sexta comunicación nacional ante la CMNUCC*.
- IPCC. (2001). *Climate Change 2001: Synthesis Report*. Cambridge University Press.
- IPCC. (2007). Summary for Policymakers. In S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, & H. L. Miller (Eds.), *Climate Change: The Physical Science Basis* (pp. 1–18). Cambridge University Press.
- Jacquemin, M., Beuls, A., & Ruiz, P. (2010). Catalytic production of methane from CO₂O and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*, 157(1), 462–466. [10.1016/j.cattod.2010.06.016](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.06.016)

REFERENCIAS

- Jeffries, T., Timourian, H., & Ward, R. (1978). Hydrogen production by *Anabaena cylindrica*: Effects of varying ammonium and ferric ions, pH, and light. *Applied and Environmental Microbiology*, 35(4), 704–710. [10.1128/AEM.35.4.704-710.1978](https://doi.org/10.1128/AEM.35.4.704-710.1978)
- Jorquera, O., Hernández, J., & Herrera, L. (2003). *Producción biofotolítica de hidrógeno*. Universidad de Chile.
- Kangas, P., Vidal Vázquez, F., Savolainen, J., Parraje, R., & Koukkari, P. (2017). Thermodynamic modelling of the methanation process with affinity constraints. *Fuel*, 197, 217–225. [10.1016/j.fuel.2017.02.029](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.029)
- Kapdan, I., & Kargi, F. (2006). Biohydrogen production from waste materials. Review. *Enzyme and Microbial Technology*, 38(5), 569–582. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.09.015>
- Kontoyannis, C. G., & Orkoulas, M. (1994). Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science*, 29(20), 5316–5320. [10.1007/BF01171541](https://doi.org/10.1007/BF01171541)
- Kovács, K., Maróti, G., & Rákhely, G. (2006). A novel approach for biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(11), 1460–1468. [10.1016/j.ijhydene.2006.06.011](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.06.011)
- Kowalczyk, Z., Stołecski, K., Raróg-Pilecka, W., Miskiewicz, E., Wilczkowska, E., & Karpinski, Z. (2008). Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios. *Applied Catalysis A: General*, 342(1–2), 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.12.040>
- Kreuter, W., & Hofmann, H. (2008). Electrolysis: The Important Energy Transformer in a World of Sustainable Energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8), 661–666. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(97\)00109-2](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(97)00109-2)
- Lafaye, G., Mihut, C., Especel, C., Marécot, P., & Amiridis, M. D. (2004). FTIR Studies of Adsorption CO on Catalysts Rh-GeAl₂O₃ Prepared by Surface Redox Reactions. *Langmuir*, 20(24), 10612–10616. [10.1021/la049692l](https://doi.org/10.1021/la049692l)

- Lambert, M. (2018). *Power-to-Gas: Linking Electricity and Gas in a Decarbonising World?* (The Oxford Institute For Energy Studies 39).
- Lee, K.-S., Lin, P.-J., & Chang, J.-S. (2006). Temperature effects on biohydrogen production in a granular sludge bed induced by activated carbon carriers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(4), 465–472. [10.1016/j.ijhydene.2005.04.024](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.024)
- Levin, D., Pitt, L., & Love, M. (2004). Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(2), 173–185. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(03\)00094-6](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(03)00094-6)
- Lewandowska-Bernat, A., & Desideri, U. (2018). Opportunities of power-to-gas technology in different energy systems architectures. *Applied Energy*, 228, 57–67. [10.1016/j.apenergy.2018.06.001](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.06.001)
- Li, J., Wu, Q., & Wu, J. (2016). Synthesis of nanoparticles via solvothermal and hydrothermal Methods. In M. Aliofkhazraei (Ed.), *Handbook of nanoparticles* (pp. 1–28). Springer International Publishing.
- Li, T., Wang, S., Gao, D., & Wang, S. (2014). Effect of support calcination temperature on the catalytic properties of Ru/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ for methanation of carbon dioxide. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42(11), 1440–1446. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)60001-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)60001-9)
- Li, Y., Zhou, X., Chen, C., & Wang, T. (2019). Enhanced low-temperature performance of CO₂ methanation over mesoporous Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 262–272.
- Li, Z., Mayer, R., Ofial, A., & Mayr, H. (2020). From Carbodiimides to Carbon Dioxide: Quantification of the Electrophilic Reactivities of Heteroallenes. *Journal of the American Chemical Society*, 142(18), 8383–8402. [10.1021/jacs.0c01960](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01960)
- Lin, C.-Y., & Chang, R.-C. H. (2004). Fermentative hydrogen production at ambient temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29(7), 715–720. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.10.002>

- Lin, C.-Y., & Chen, H.-P. (2006). Sulfate effect on fermentative hydrogen production using anaerobic mixed microflora. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(8), 953–960. [10.1016/j.ijhydene.2005.07.009](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.07.009)
- Liu, D. W., Perry, C. H., & Ingel, R. P. (1988). Infrared Spectra in Nonstoichiometric Yttria-Stabilized Zirconia Mixed Crystals at Elevated Temperatures. *Journal of Applied Physics*, 64(3), 1413–1417. <https://doi.org/10.1063/1.341839>
- Lizandra, M. N. C., Alves, M. P., Almeida, M. A., Caleb, D., Watson, G. J., Raimundo, C., Rabelo-Neto, F. B., Noronha, L. V., & Mattos, C. (2021). methanation over metal catalysts supported on effect of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Chemical Engineering Science*, 239, 116604. [10.1016/j.ces.2021.116604](https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116604)
- Loder, A., Siebenhofer, M., & Lux, S. (2020). The reaction kinetics of CO₂ methanation on a bifunctional Ni/MgO catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 85, 196–207. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.02.001>
- Ma, J., Sun, N., Zhang, X., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., & Sun, Y. (2009). A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today*, 148(3–4), 221–231. [10.1016/j.cattod.2009.08.015](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.015)
- Maina, S. C. P. (2016). *Catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas de síntesis mediante reformado seco de metano*. (Tesis doctoral). Universidad Nacional del Litoral, Argentina.
- Martin, N. M., Hemmingsson, F., Schaefer, A., Ek, M., Merte, L. R., Hejral, U., Gustafson, J., Skoglundh, M., Dippel, A.-C., Gutowski, O., et al. (2019). Structure–function relationship for CO₂ methanation over ceria supported Rh and Ni catalysts under atmospheric pressure conditions. *Catalysis Science & Technology*, 9(7), 1644–1653. <https://doi.org/10.1039/C8CY02097C>
- Mebrahtu, C., Krebs, F., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G., & Palkovits, R. (2019). CO₂ Methanation: Principles and Challenges. In S. Albonetti, S. Perathoner, & E. A. Quadrelli (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 178, pp. 85–103). Elsevier. [10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64127-4.00005-7)

- Medina Valtierra, J. (2010). La Dieta del Dióxido de Carbono CO₂. *Conciencia Tecnológica*, (39), 50–53.
- Mei-Ting Fan, Miao, K.-P., Lin, J.-D., Hong-Bin, Z., & Liao, D.-W. (2014). Mg-Al oxide supported Ni catalysts with enhanced stability for efficient synthetic natural gas from syngas. *Applied Surface Science*, 307, 682–688. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.098>
- Melis, A., & Happé, T. (2001). Hydrogen production. Green algae as source of energy. *Plant Physiology*, 127(3), 740–748. <https://doi.org/10.1104/pp.010498>
- Mendoza-Núñez, E. M., Fierro-Gonzalez, J. C., Zepeda, T. A., & Solis-Garcia, A. (2022). Effect of platinum addition on the reaction mechanism of the CO₂ methanation catalyzed by ZrO₂-supported Rh. *Molecular Catalysis*, 533, 112801. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112801>
- Menezes, P. W., Indra, A., & Driess, M. (2020). CO₂ Methanation on Supported Rh Nanoparticles: The Combined Effect of Support Oxygen Storage Capacity and Rh Particle Size. *Catalysts*, 10(8), 944. <https://doi.org/10.3390/catal10080944>
- Mercera, P., Van Ommen, J., Doesburg, E., Burggraaf, A., & Ross, J. (1990). Zirconia as a support for catalysts. *Applied Catalysis*, 57, 127–148. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)85092-A](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)85092-A)
- Miao, B., Ma, S. S. K., Wang, X., Su, H., & Chan, S. H. (2016). Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation. *Catalysis Science & Technology*, 6(11), 4048–4058. <https://doi.org/10.1039/C6CY00478D>
- Mihet, M., Dan, M., Barbu-Tudoran, L., & Lazar, D. (2021). CO₂ Methanation Using Multimodal Ni/SiO₂ Catalysts: Effect of Support Modification by MgO, CeO₂, and La₂O₃. *Catalysts*, 11(4), 443. <https://doi.org/10.3390/catal11040443>
- Murakami, Y., Nagano, I., Yamamoto, H., & Sakata, H. (1997). Phase Equilibri and Phase Change During Ageing in the ZrO₂–Y₂O₃ System. *Journal of Materials Science Letters*, 16(20), 1686–1688. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09220.x>

- Nagase, H., Naito, R., Tada, S., Kikuchi, R., Fujiwara, K., Nishijima, M., & Honma, T. (2020). Ru nanoparticles supported on amorphous ZrO₂ for CO₂ methanation. *Catalysis Science & Technology*, 10(12), 3533–3559. <https://doi.org/10.1039/D0CY00233J>
- Ocampo, F., Louis, B., & Roger, A. C. (2009). Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72} Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method. *Applied Catalysis A: General*, 369(1–2), 90–96. [10.1016/j.apcata.2009.09.005](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.005)
- Ochoa-Garfias, A. F., Trejo-Bautista, R., Rojo-Gómez, E. G., & González-Ábrego, D. O. (2024). Captura, almacenamiento y conversión de CO₂: nuevas técnicas de reducción. *PÄDI Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 11(22), 1–8. [10.29057/icbi.v11i22.11056](https://doi.org/10.29057/icbi.v11i22.11056)
- Oliver-Fierro, J. O., Robles-Villa, J., & Flores-García, M. A. (2021). Importancia de la innovación en la generación de energías renovables intermitentes a nivel mundial. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica (RIIT)*, 2(5), 45–58.
- Pan, Q., Peng, J., Sun, T., Wang, S., & Wang, S. (2014). Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catalysis Communications*, 45, 74. [10.1016/j.catcom.2013.10.034](https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.10.034)
- Pérez Gil, S. (2020). *Modelización de un reactor de metanación para la generación de metano sintético*. (Tesis doctoral). Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Bilbao.
- Pérez Ponce, M. G. (2023). *Síntesis de fotocatalizadores de TiO₂ mesoporosa dopados con Zn para aplicaciones en reacciones fotocatalíticas*. (Tesis de licenciatura). Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Morelia Mich.
- Pérez-Alonso, F. J., Herranz, T., & Ojeda, M. (2020). Particle size effects in Rh/ZrO₂ catalysts for CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization*, 36, 300–308.

- Peters, R., Baltruweit, M., Grube, T., Can Samsun, R., & Stolten, D. (2019). A techno economic analysis of the power to gas route. *Journal of CO₂ Utilization*, 34, 616–634. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.07.009>
- Peter, J., Lunde, & Frank, L. (1974). Kinetics of carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 13(1), 27–33. <https://doi.org/10.1021/i260049a005>
- Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, 41(1–3), 129–137. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00043-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00043-1)
- Pires, J. C. M., Martins, F. G., Alvim-Ferraz, M. C. M., & Simões, M. (2011). Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1446–1460. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.01.028>
- Porta, A., Matarrese, R., Visconti, C. G., Castoldi, L., & Lietti, L. (2021). Storage Material Effects on the Performance of Ru-Based Capture CO₂ and Methanation Dual Functioning Materials. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 60(16), 6706–6718. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05898>
- Portilla, J. G. (2003). *Análisis del potencial de emisión de dióxido de carbono del páramo de chingaza y lineamientos para su conservación en el contexto del mecanismo de desarrollo limpio*. (Tesis de Licenciatura). Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá, Colombia.
- Rabenau, A. (1985). The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 24(12), 1026–1040. <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>
- Rahman, N. A., Ramli, A., Jumbri, K., & Uemura, Y. (2019). Tailoring the surface area and the acid-base properties of ZrO₂ for biodiesel production from *Nannochloropsis* sp. *Scientific Reports*, 9(1), Artículo 16375. [10.1038/s41598-019-52771-9](https://doi.org/10.1038/s41598-019-52771-9)

REFERENCIAS

- Raman, N. K., Anderson, M. T., & Brinker, C. J. (1996). Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chemistry of Materials*, 8(8), 1682–1701. <https://doi.org/10.1021/cm960138+>
- Reith, J., Wijffels, R., & Barten, H. (Eds.). (2003). *Bio-methane & Bio-hydrogen status and perspectives of biological methane and hydrogen production*. Dutch Biological Hydrogen Foundation.
- Rice, C. A., Worley, S. D., Curtis, C. W., Guin, J. A., & Tarrer, A. R. (1981). The oxidation state of dispersed Rh on Al₂O₃. *The Journal of Chemical Physics*, 74(11), 6487–6497. <https://doi.org/10.1063/1.440987>
- Rochelle, G. T. (2009). Amine scrubbing for CO₂ capture. *Science*, 325(5948), 1652–1654. [10.1126/science.1176731](https://doi.org/10.1126/science.1176731)
- Rodríguez-Gregorich, A., & Ramos-Sánchez, L. B. (2011). Catálisis heterogénea: Preparación de catalizadores sólidos (Parte I). *Tecnología Química*, 31(2), 70–74.
- Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., & Bajohr, S. (2016). Review on methanation: From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276–296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.111>
- Ross, J. (1985). Metal Catalysed Methanation and Steam Reforming. In *Catalysis Volume 7* (pp. 1–45). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781837676804-00001>
- Sabaj, I. (2010). *Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en la reacción de reformado de etanol con vapor*. (Tesis de maestría). Universidad de Chile.
- Sabatier, J.-B. S. P. (1902). *Comptes Rendus Des Seances De L'Academie Des Sciences Section VI - Chimie*. Paris: Imprimerie Gauthier-Villars.
- Sakakura, T., Choi, J. C., & Yasuda, H. (2007). Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, 107(6), 2365–2387. <https://doi.org/10.1021/cr068357u>

- Sanguineti, P. B. (2016). *Catalizadores de Cu-Ga₂O₃/ZrO₂ para la Hidrogenación Selectiva de Óxidos de Carbono hacia Metanol*. (Tesis de Doctorado). Universidad Nacional del Litoral, Argentina.
- Schiebahn, S., Grube, T., Robinius, M., Tietze, V., Kumar, B., & Stolten, D. (2015). Power to gas: Technological overview, systems analysis and economic assessment for a case study in Germany. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(12), 4285–4294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.01.123>
- Schoijet, M. (1980). Realidad e ideología de la crisis energética. *Nueva Sociedad*, (46), 90–100.
- Shahul Hamid, M. Y., Triwahyono, S., Jalil, A. A., Che Jusoh, N. W., Izan, S. M., & Tuan Abdullah, T. A. (2018). Tailoring the Properties of Metal Oxide Loaded/KCC toward a Different Mechanism of CO₂ Methanation by *in Situ* IR and ESR. *Inorganic Chemistry*, 57(10), 5859–5869. [10.1021/acs.inorgchem.8b00241](https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00241)
- Sing, K. S. W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54(11), 2201–2218. [10.1351/pac198254112201](https://doi.org/10.1351/pac198254112201)
- Sōmiya, S., & Roy, R. (2012). Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453–460. [10.1007/BF02903883](https://doi.org/10.1007/BF02903883)
- Solís-Garcia, T. A., Zepeda, J. C., & Fierro-Gonzalez, J. C. (2022). Spectroscopic of surface species during CO₂ methanation catalyzed by -supported metals: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 304, 120955. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.10.015>
- Solis Garcia, A., & Fierro Gonzalez, J. C. (2019). Mechanistic Insights into the CO₂ Methanation Catalyzed by Supported Metals: A Review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19(5), 3110–3123. [10.1166/jnn.2019.16606](https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16606)
- Solis-Garcia, A., Zepeda, T. A., & Fierro-Gonzalez, J. C. (2022). Spectroscopic evidence of the simultaneous participation of rhodium carbonyls and surface formate species during the CO₂ methanation catalyzed by ZrO₂-supported Rh. *Applied*

Catalysis B: Environmental, **304**, 120955.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120955>

Su, X., Xu, J., Liang, B., Duan, H., & Hou, B. (2016). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*, **25**(3), 553–565. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.03.009>

Thackeray, D. P. C. (1974). The Raman spectrum of zirconium dioxide. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **30**(2), 549–550. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(74\)80096-6](https://doi.org/10.1016/0584-8539(74)80096-6)

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (2015). Fisisorción de gases, con especial referencia a la evaluación del área superficial y la distribución del tamaño de poro (Informe técnico de la IUPAC). *Química pura y aplicada*, **87**(9–10), 1051–1069. [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117)

Toral Rangel, V. (2015). *Síntesis y caracterización de fibras mesoporosas del sistema mixto TiO₂-ZrO₂ para la captura de CO₂*. (Tesis de maestría). Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo.

Tsubakino, H., Sonoda, K., & Nozato, R. (1993). Martensite Transformation Behavior During Isothermal Ageing in Partially Stabilized Zirconia with and without Alumina Addition. *Journal of Materials Science Letters*, **12**(3), 196–198. [10.1007/s11595-013-0780-8](https://doi.org/10.1007/s11595-013-0780-8)

Tu, J., Wu, H., Qian, Q., Han, S., Chu, M., Jia, S., Feng, R., Zhai, J., He, M., & Han, B. (2021). Low temperature methanation of CO₂ over an amorphous cobalt-based catalyst. *Chemical Science*, **12**(11), 3937–3945. <https://doi.org/10.1039/D0SC06414A>

Varvoutis, G., Lampropoulos, A., Oikonomou, P., Andreouli, C.-D., Stathopoulos, V., Lykaki, M., Marnellos, G. E., & Konsolakis, M. (2023). Fabrication of highly active and stable Ni/CeO₂-nanorods washcoated on ceramic NZP structured catalysts for scaled-up CO₂ methanation. *Journal of CO₂ Utilization*, **70**, 102425. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102425>

- Vega López, E. (2021). Inseguridad energética y costos regionales del cambio climático en México / Energy insecurity and regional costs of climate change in Mexico. *Economíaunam*, 18(53), 13–34. <https://doi.org/10.22201/fe.24488143e.2021.53.630>
- Wang, X., Shi, H., Kwak, J. H., & Szanyi, J. (2015). Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Pd/Al₂O₃ Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies. *ACS Catalysis*, 5(11), 6337–6349. [doi:10.1021/acscatal.5b01464](https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01464)
- Wang, X., Yan, W., Li, H., & Wang, Z.-j. (2022). Nitrogen-Doped Ni/TiO₂ Catalyst with Enhanced Activity and Improved Selectivity for CO₂ Methanation. *Energy & Fuels*, 36(19), 11647–11653. [10.1021/acs.energyfuels.2c01368](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01368)
- Wang, X., Jin, R., Yan, W., Li, H., & Wang, Z.-j. (2022). An Al₂O₃-supported NiFe bimetallic catalyst derived from hydrotalcite precursors for efficient CO₂ methanation. *Catalysis Today*, 402, 38–44. [10.1016/j.cattod.2022.02.019](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.019)
- Weissman, J., & Benemann, J. (1977). Hydrogen production by nitrogen-starved cultures of *Anabaena cylindrica*. *Applied and Environmental Microbiology*, 39(1), 123–131. [10.1128/aem.33.1.123-131.1977](https://doi.org/10.1128/aem.33.1.123-131.1977)
- Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M. C., Graça, I., Ribeiro, M. F., Lopes, J. M., & Henriques, C. (2015). Insight into CO₂ methanation mechanism over NiUSY zeolites: An operando IR study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.026>
- Yang, M., Hunger, R., Berrettoni, S., Sprecher, B., & Wang, B. (2023). Una revisión de las tecnologías de almacenamiento y transporte de hidrógeno. *Clean Energy*, 7(1), 190–216. [10.1093/ce/zkad021](https://doi.org/10.1093/ce/zkad021)
- Yang, Y., Liu, J., Liu, F., & Wu, D. (2020). *Combustible*, 276, 11809.
- Yi, G., & Sayer, M. (1991). Sol-gel processing of complex oxide films. *Ceramic Bulletin*, 70(7), 1173–1179.
- Younas, M., Kong, Bashir, M. J. K., Nadeem, H., Shehzad, A., & Sethupathi, S. (2016). Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in

- Catalytic Methanation of CO₂ *Energy & Fuels*, 30(11), 8815–8831. [10.1021/acs.energyfuels.6b01723](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01723)
- Zhang, L., & Melis, A. (2002). Probing green algal hydrogen production. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences*, 357(1426), 1499–1509. [10.1098/rstb.2002.1152](https://doi.org/10.1098/rstb.2002.1152)
- Zhang, T., Liu, H., & Fang, H. (2003). Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. *Journal of Environmental Management*, 69(2), 149–156. [10.1016/s0301-4797\(03\)00141-5](https://doi.org/10.1016/s0301-4797(03)00141-5)
- Zhang, Y., Zhan, Y., Chen, C., Cao, Y., Lin, X., & Zheng, Q. (2012). Highly efficient Au/ZrO₂ catalysts for low-temperature water–gas shift reaction: Effect of pre-calcination temperature of ZrO₂. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12292–12300. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.025>
- Zhang, Y., et al. (2014). CuO/ZrO₂ catalysts for water–gas shift reaction: Nature of catalytically active copper species. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8), 3746–3754. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.161>
- Zhang, Z., Verykios, X., & Baerns, M. (1994). Effect of electronic properties of catalysts for the oxidative coupling of methane on their selectivity and activity. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 36(3), 507–555.
- Zhu, W. Z., & Yan, M. (1997). Stability of Tetragonal Phase in ZrO₂ (2mol% Y₂O₃) Ceramics Sintered in Reducing Atmosphere. *Journal of Materials Science Letters*, 16(18), 1540–1543.
- i, Z., Liu, X., Xu, W., & Zhang, Q. (2023). Size-dependent activity and stability of Rh nanoparticles in CO₂ methanation. *ACS Catalysis*, 13(7), 4901–4912.

ANEXOS

Anexo I.- Cronograma de actividades

Diagrama de Gant

*Actividad realizada: Morado *Actividad programada: Rosa

Actividad	Periodo	Semestre 1						Semestre 2						Semestre 3						Semestre 4					
		2024-2024						2024-2025						2025-2025						2025-2026					
		M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	E	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	E	F
Revisión bibliográfica																									
Protocolo de investigación																									
Adquisición de reactivos																									
Pruebas de síntesis																									
Preparación de soportes catalíticos																									
Caracterización por DRX y determinación de área superficial específica y porosidad																									
Impregnación de los soportes con la fase activa (Rh)																									
Caracterización de los catalizadores por: DRX, Raman, TEM, BET, adsorción de CO y FT-IR operando																									
Estancia de investigación																									
Evaluación catalítica en reacciones de metanación de CO ₂																									
Interpretación de resultados																									
Divulgación científica																									
Escritura y redacción de tesis																									
Revisión de tesis																									
Aprobación de tesis																									
Defensa de tesis																									
Asistencia a congresos																									

Figura A1. Cronograma de actividades

Anexo II.- Diagrama de flujo lógico

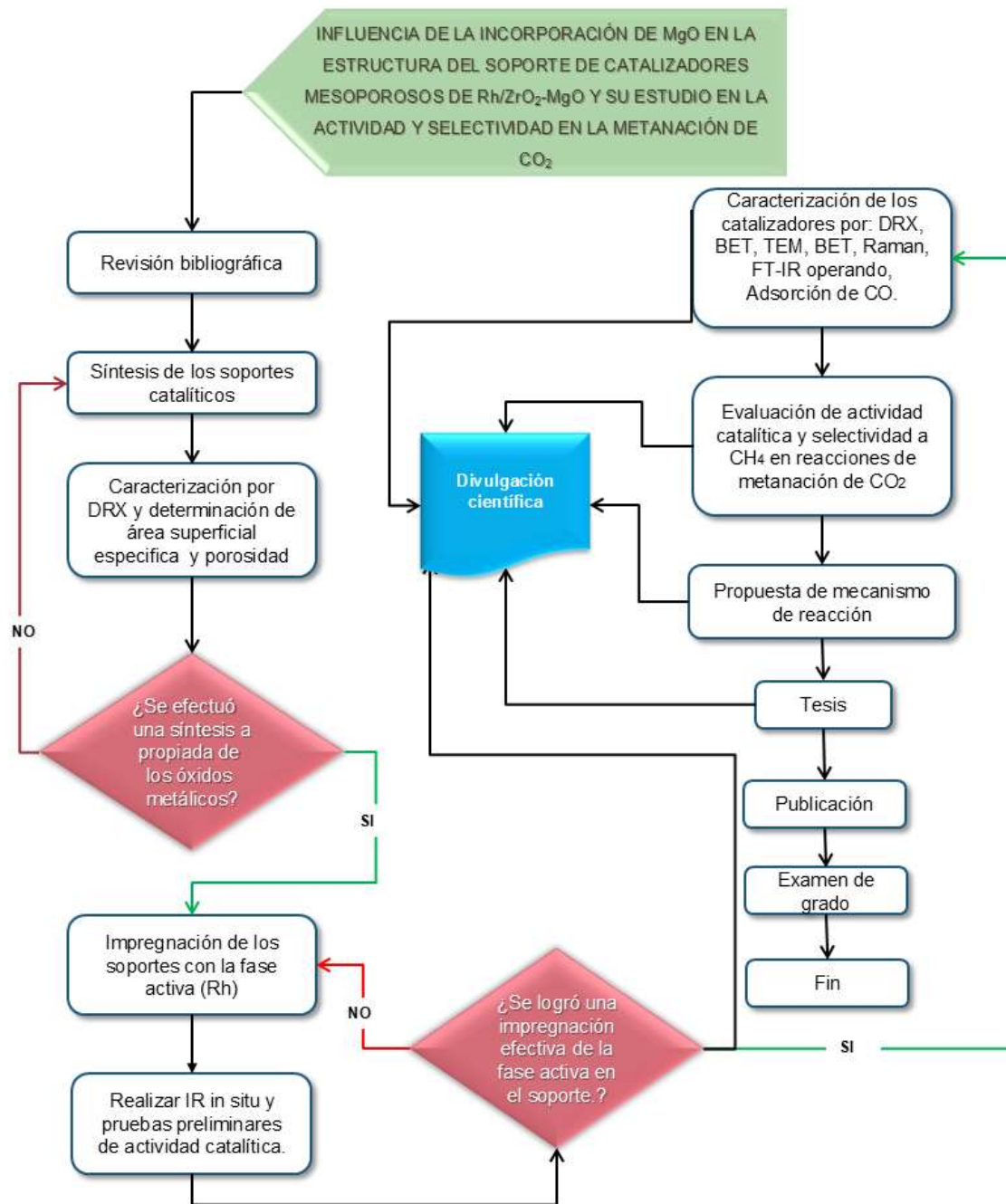


Figura A2. Diagrama de flujo lógico

Anexo III.- Registros de espectrometría de masas acoplada al FT-IR operando

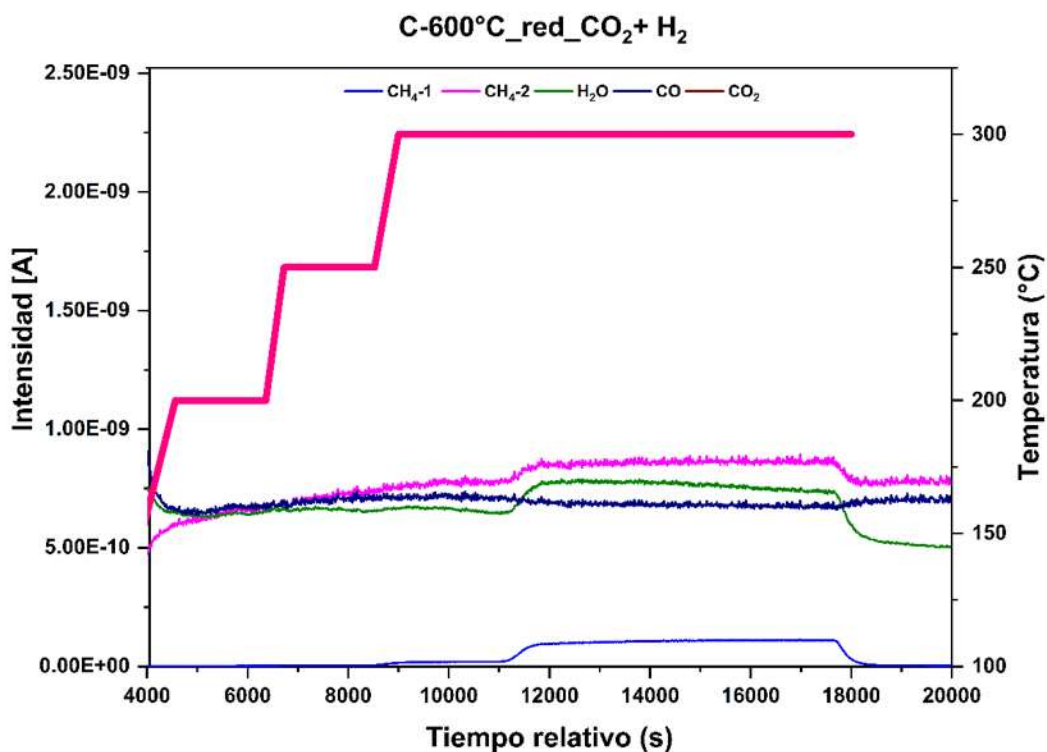


Figura A3. MS C-600 °C. Evolución temporal de las señales de masas asociadas a CH₄, CO₂, CO y H₂O obtenidas mediante MS acoplada al sistema FTIR-operando. La detección de CH₄ coincide con la desaparición de las especies superficiales observadas por FTIR.

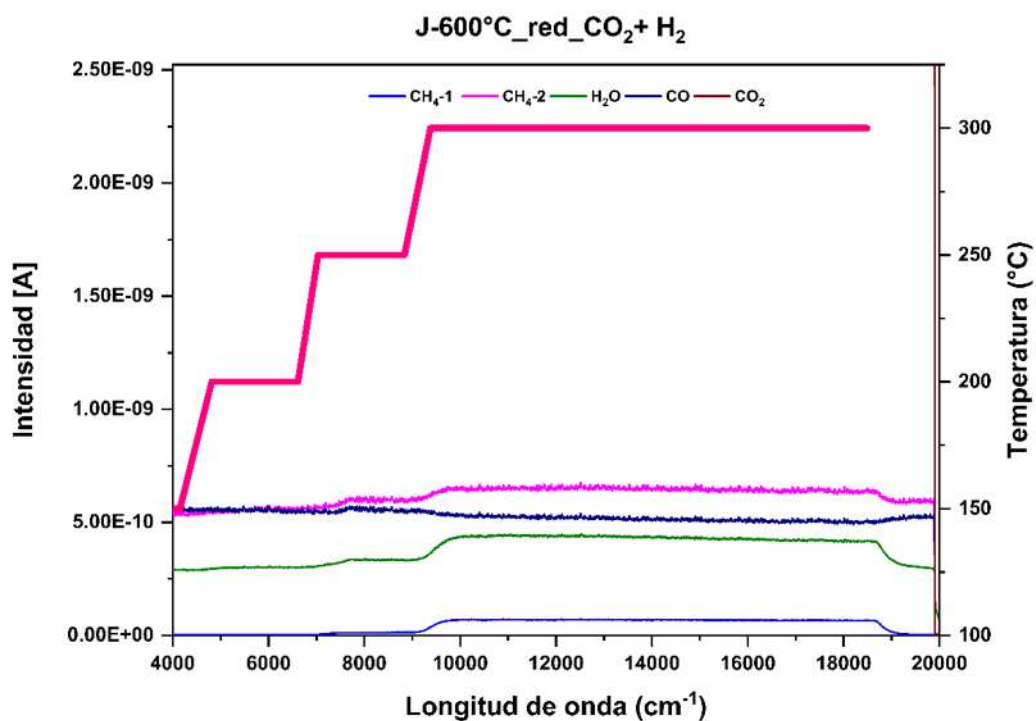


Figura A4. MS J-600 °C. Evolución temporal de las señales de masas asociadas a CH_4 , CO_2 , CO y H_2O obtenidas mediante MS acoplada al sistema FTIR-operando. La detección de CH_4 coincide con la desaparición de las especies superficiales observadas por FTIR.

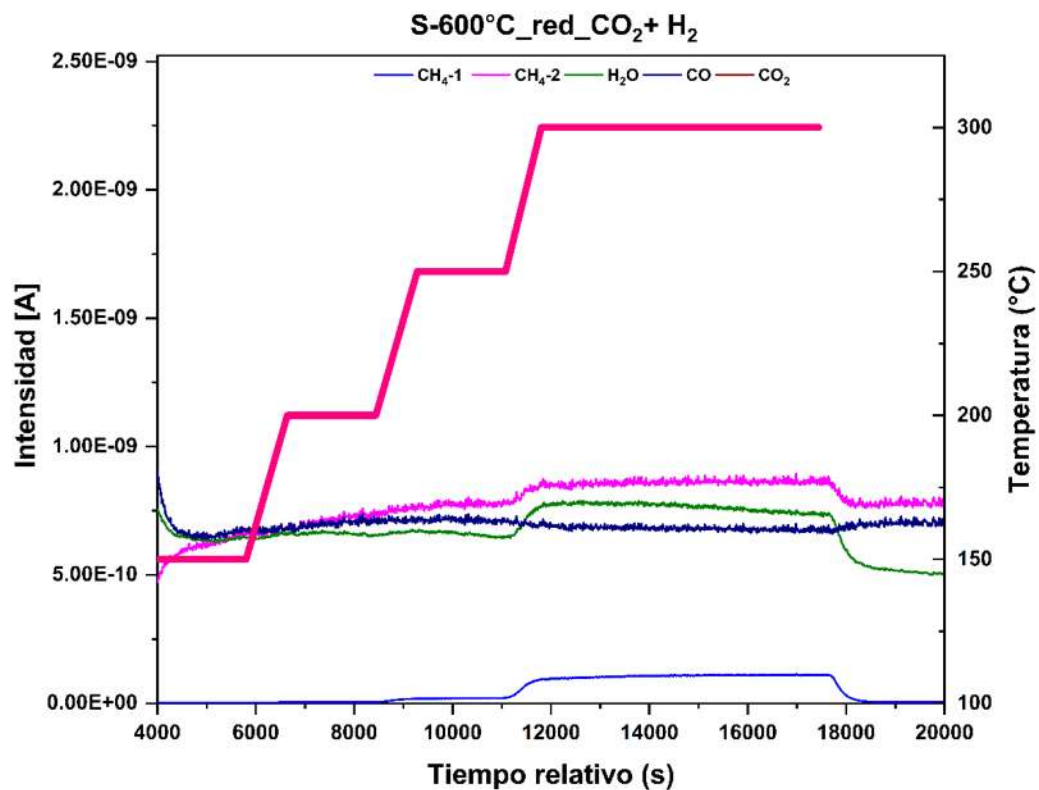


Figura A5. MS S-600 °C. Evolución temporal de las señales de masas asociadas a CH₄, CO₂, CO y H₂O obtenidas mediante MS acoplada al sistema FTIR-operando. La detección de CH₄ coincide con la desaparición de las especies superficiales observadas por FTIR.

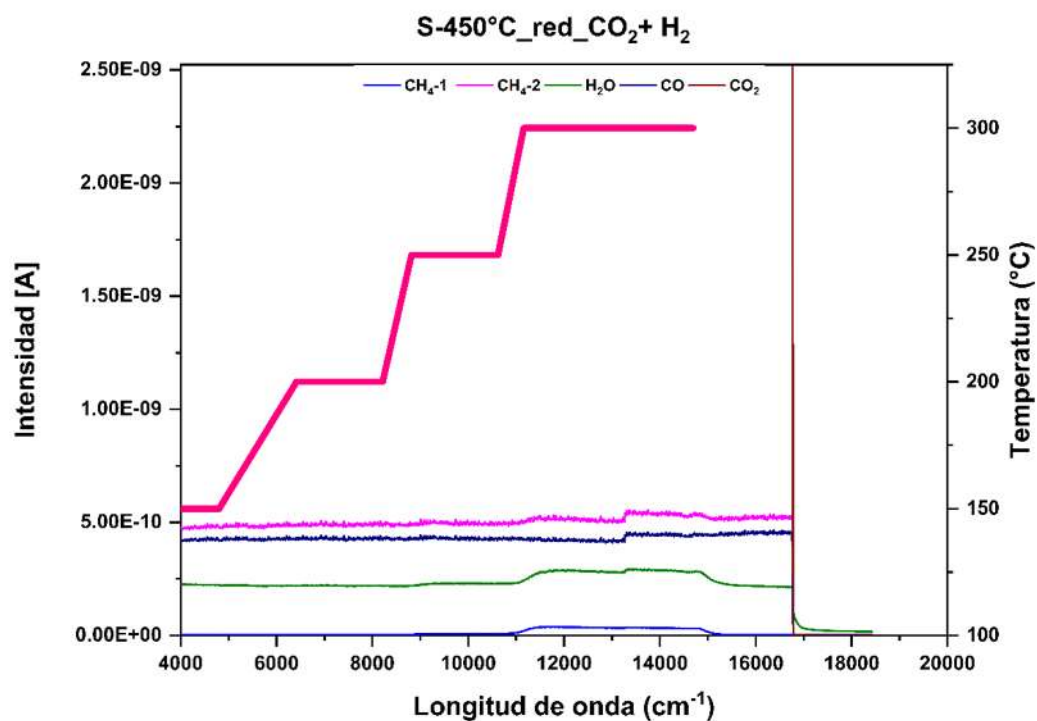


Figura A6. MS S-450 °C. Evolución temporal de las señales de masas asociadas a CH₄, CO₂, CO y H₂O obtenidas mediante MS acoplada al sistema FTIR-operando. La detección de CH₄ coincide con la desaparición de las especies superficiales observadas por FTIR.

Anexo IV. Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

María Guadalupe Pérez Ponce

INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA DEL SOPORTE DE CATALIZADORES MESOPORO...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:old::3117:547930691

Fecha de entrega

21 ene 2026, 8:42 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

21 ene 2026, 8:44 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA DEL SOPORTE DE CATALIZADO....pdf

Tamaño del archivo

3.3 MB

96 páginas

21.669 palabras

122.834 caracteres

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Maestría en Ciencias en Ingeniería Química	
Título del trabajo	INFLUENCIA DE LA INCORPORACIÓN DE MgO EN LA ESTRUCTURA DEL SOPORTE DE CATALIZADORES MESOPOROSOS DE Rh/ZrO ₂ -MgO Y SU ESTUDIO EN LA ACTIVIDAD, SELECTIVIDAD Y ESTABILIDAD EN LA METANACIÓN DE CO ₂	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	María Guadalupe Pérez Ponce	1595096f@umich.mx
Director	Rafael Huirache Acuña	rafael.huirache@umich.mx
Codirector	Gilles Berhault	gilles.berhault@ircelyon.univ-lyon1.fr
Coordinador del programa	Agustin Jaime Castro Montoya	mae.cs.ingenieria.quimica@umich.mx

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	Sí	Apoyo en la mejora de redacción y claridad del texto, sin generación autónoma de contenido científico ni resultados.
Traducción al español	No	
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	Sí	Revisión gramatical, ortográfica y de estilo del manuscrito
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	No	
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro	No	

Datos del solicitante	
Nombre y firma	María Guadalupe Pérez Ponce
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán a 20 de enero del 2026