



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



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

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MgO EN CATALIZADORES
DE Rh/ZrO_2 PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO_2 A
METANO**

**TESIS presentada por:
FERNANDO AYALA FLORES**

**A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de
Ingeniería Química como requisito para obtener el Grado de:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Director de tesis: Dr. Rafael Huirache Acuña

Morelia, Michoacán de Ocampo.

Febrero 2026

Resumen

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MgO EN CATALIZADORES DE Rh/ZrO₂ PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANO

TESIS PRESENTADA POR: M.C. Fernando Ayala Flores

El creciente aumento de la concentración de CO₂ atmosférico, causado principalmente por el uso de combustibles fósiles, ha impulsado la búsqueda de tecnologías sostenibles que permitan reducir su concentración en la atmósfera. Es por ello, que la reacción de Sabatier representa una alternativa prometedora. Esta reacción no solo permite mitigar el impacto ambiental del CO₂, sino que también ofrece una vía para almacenar energía en forma de metano (utilizando la infraestructura disponible), un combustible útil y transportable. Además, al integrarse con fuentes renovables de hidrógeno, como la electrólisis alimentada por energía solar o eólica, la reacción de Sabatier contribuye al desarrollo de una economía circular del carbono y al aprovechamiento de excedentes energéticos de origen renovable.

En esta tesis doctoral se estudió la influencia de la adición de MgO en las propiedades estructurales y catalíticas de catalizadores de Rh soportados sobre ZrO₂ para la metanación de CO₂. Para cumplir con este objetivo se sintetizaron catalizadores a base de rodio por el método de impregnación húmeda soportados en óxidos mixtos de circonio y MgO, variando la relación molar Mg/Zr de 0 a 0.15. Los resultados indican que la incorporación de MgO favorece el desarrollo de la fase cúbica de ZrO₂, lo que resulta en un incremento del área superficial, la creación de vacancias de oxígeno, y un aumento en la basicidad de la superficie, factores que, en conjunto, optimizan la adsorción de CO₂ y la activación en condiciones de reacción.

Abstract

EFFECT OF THE ADDITION OF MgO IN Rh/ZrO₂ CATALYSTS FOR THE HYDROGENATION OF CO₂ TO METHANE

THESIS PRESENTED BY: M.C. Fernando Ayala Flores

The growing increase in atmospheric CO₂ concentration, caused mainly by the use of fossil fuels, has driven the search for sustainable technologies that can reduce its concentration in the atmosphere. That is why the Sabatier reaction represents a promising alternative. This reaction not only mitigates the environmental impact of CO₂, but also offers a way to store energy in the form of methane (using existing infrastructure), a useful and transportable fuel. Furthermore, by integrating with renewable sources of hydrogen, such as solar or wind-powered electrolysis, the Sabatier reaction contributes to the development of a circular carbon economy and the use of surplus energy from renewable sources.

In this PhD thesis, the influence of MgO addition on the structural and catalytic properties of Rh catalysts supported on ZrO₂ for CO₂ methanation was studied. To fulfill this objective, rhodium-based catalysts were synthesized by the wet impregnation method supported on zirconium and MgO mixed oxides, varying the Mg/Zr molar ratio from 0 to 0.15. The results indicate that the incorporation of MgO favors the development of the cubic phase of ZrO₂, resulting in an increase in surface area, the creation of oxygen vacancies, and an increase in surface basicity, factors that together optimize CO₂ adsorption and activation under reaction conditions.

Palabras clave: Metanación de CO₂, activación de CO₂, Catalizadores de rodio, Óxido de magnesio, Caracterización FTIR *in-situ* y *operando*.

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a mi asesor de tesis el Dr. Rafael Huirache el cual mostró siempre disponibilidad para todo lo que necesitaba en mi proyecto de tesis (reactivos, estancias, congresos, revisiones) y en todo lo que me aportó para desarrollarme como investigador además de tratarme siempre de la mejor hasta llegar a considerarlo un amigo, dentro de estos primeros agradecimientos me gustaría incluir al Dr. Trino Armando Zepeda el cual me ayudó con todo lo referente al proyecto y a las técnicas de caracterización, también con la facilitación de los equipos y apoyo con el artículo de investigación, llegando a quererlo de la misma manera como un verdadero amigo.

Al resto de la mesa sinodal el Dr. Rafael Maya, el Dr. Fabricio Nápoles y el Dr. Juan Carlos Fierros los cuales me ayudaron de gran manera durante estos 4 años con diferentes puntos de vista y gracias a los cuales se logró concluir un gran proyecto de investigación.

A mi familia, mi mamá, mi hermana, tíos, primos y abuelos los cuales siempre me festejaron mis logros académicos y estuvieron ahí para leer mis avances y publicaciones, así como para ver mis presentaciones que, aunque no entendían (eso me comentaban) siempre me apoyaban y motivaban a dar más de mí.

A mi prometida y amor de mi vida Luz Vanessa, la cual me ha apoyado siempre, la cual le expongo mis proyectos y platico de mis frustraciones y miedos, y está siempre para mí, además de apoyarme en momentos difíciles o de mucho estrés.

A la Universidad en la cual me formé desde hace aproximadamente 6 años y la cual tengo mucho cariño (UMSNH), a Mary la cual siempre estuvo dispuesta ayudarme en trámites y preparación de clases o eventos, a mis compañeros de posgrado (Pablo, Ángel, Tania, Alma, Carmen, Luis, Rosalía, Alexis, Sandra, Diana, Adilene, Karen, Jorge, Adriana y todos los demás que faltan) los cuales siempre me apoyaron con dudas de proyectos y apoyo moral cuando se ponía difícil.

A mis amigos cercanos (Karen, Caycho, Gushu, Chiquis y Raymundo) los que siempre están ahí para mí desde hace mas de 15 años, y que siempre además de su apoyo moral me celebran cada logro que tengo y nos frecuentamos seguido a jugar catan o pádel o lo que les venga a la mente.

A los centros de investigación y universidades que me recibieron con los brazos abiertos en donde realice mis estancias y ayudaron con múltiples caracterizaciones. Al Dr. Bordejé en el Instituto de Carboquímica el cual me recibió como a un amigo llevándome hasta partido de básquetbol, al Dr. Gilles y a la Dra. Sonia de IRCELYON que me ayudaron en todo momento e hicieron muy cálida mi estancia en Francia, al Dr. Trino y al Dr. Alfredo en CNyN los cuales me ayudaron enormemente en el desarrollo del proyecto y a la Dra. Patricia de la UPV.

Y, por último, pero no menos importante a SECIHTI el cual apoyo con el financiamiento de mi beca de doctorado, así como a los proyectos SEP-CONACYT-ANUIES-ECOS NORD-322574 y M22P01, CIC-UMSNH 2024-2025 y al proyecto PICIR-047-C los cuales ayudaron a la financiación del proyecto con el cual se desarrollo la tesis.

Gracias a todos por siempre estar ahí, y “misión cumplida soldado” doctorado alcanzado.

Nomenclatura

°	Grados
°C	Grados centígrados
λ	Longitud de onda
Å	Ångström
μmol	Micromol
ads	Especies adsorbidas
Al_2O_3	Óxido de aluminio, alúmina
C	Carbono
Ce	Cerio
CeO_2	Óxido de Cerio
CH_4	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
DRIFTS	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy
eV	Electronvoltio
FTIR	Fourier Transform Infrared spectroscopy
GEI	Gases de efecto invernadero
H	hora
H_2	Hidrogeno molecular
HAADF-STEM Microscopy	High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron

H ₂ O	Agua
HCO ₃	Bicarbonato
K	Grados Kelvin
Kg	Kilogramo
kv	Kilovoltio
M	Molaridad
m ³	Metros cúbicos
min	Minuto
mL	Mililitro
Mg	Magnesio
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nitrato de magnesio hexahidratado
MgO	Óxido de magnesio
mm	Milímetros
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
nm	nanómetro
N ₂ O	Óxido nitroso
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
O ₂	Oxígeno molecular
O ₃	Ozono
OH ⁻	Ion hidróxido
Pd	Paladio

pH	Potencial de hidrogeno
Pt	Platino
Rh	Rodio
Ru	Rutenio
s	Segundo
SiO ₂	Dióxido de silicio
TEM	Transmission Electron Microscope
TiO ₂	Dióxido de titanio
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPR	Temperatura programada de reducción
Zr	Circonio
ZrO ₂	Dióxido de circonio, Zirconia

Contenido

Resumen	i
Abstract	ii
Agradecimientos	iii
Nomenclatura	v
1. Introducción	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Justificación	4
1.3 Planteamiento del problema	6
1.4 Hipótesis	6
1.5 Objetivos	6
1.5.1 Objetivo general	6
1.5.2 Objetivos particulares	6
2. Marco teórico	7
2.1 CO ₂	7
2.2 Producción de H ₂ renovable	10
2.2.1 Electrolisis	11
2.2.2 Biomasa a hidrógeno	11
2.2.3 Fermentación	11
2.2.4 Reacciones termoquímicas impulsadas por energía solar	12
2.2.5 Fotolisis-fotoelectroquímica	12
2.2.6 División fotobiológica del agua	12
2.2.7 Almacenamiento de H ₂	13
2.3 Metanación de CO ₂	13

2.3.1 Mecanismos de reacción	15
2.4 Catálisis para la metanación de CO ₂	16
2.4.1 Rodio (Rh)	17
2.4.2 Soporte catalítico	18
2.4.3 ZrO ₂	19
2.4.4 Acidez/Basicidad superficial	20
2.4.5 Vacancias de oxígeno.....	22
2.4.6 Tamaño de partículas	23
3. Metodología.....	25
3.1 Síntesis de catalizadores	25
3.2 Caracterización de catalizadores	25
3.3 Actividad Catalítica.....	27
4. Resultados	29
4.1 Caracterización	29
4.1.1 Difracción de rayos X.....	29
4.1.2 Fisisorción de N ₂	30
4.1.3 CO ₂ -TPD.....	32
4.1.4 O ₂ -TPD	35
4.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	37
4.1.6 H ₂ -TPR	39
4.1.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	41
4.1.8 Microscopia electrónica de transmisión por barrido (STEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)	42
4.1.9 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	44

4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en condiciones de reacción	46
4.2.1 Catalizador CZr sin MgO	46
4.2.2 Catalizador CMg5	49
4.2.3 Región IR correspondiente al Rh ⁰ -CO	51
4.3 Actividad catalítica.....	53
5. Conclusiones	57
6. Bibliografía	58
7. Anexos	71

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama ilustrativo del efecto invernadero en la Tierra.	8
Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de rodio soportados sobre óxidos mixtos de ZrO_2 y circonio-magnesio.	29
Figura 3. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de la serie de catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y óxidos mixtos Zr-Mg.	31
Figura 4. Perfil CO_2 -TPD para los catalizadores de rodio recién reducidos soportados sobre óxidos de ZrO_2 y óxido mixtos de circonio-magnesio.....	33
Figura 5. Perfil O_2 -TPD para los catalizadores de rodio recién reducidos soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de circonio-magnesio.....	35
Figura 6. Espectros DRS UV-vis de los catalizadores de rodio reducido soportados sobre óxidos de ZrO_2 y óxidos mixtos circonio-magnesio. El espectro electrónico de cada catalizador se obtuvo tras restar el espectro del soporte correspondiente.	37
Figura 7. Perfiles H_2 -TPR de los catalizadores de rodio soportados sobre óxidos de ZrO_2 y óxidos mixtos circonio-magnesio.	40 42
Figura 8. Imágenes TEM representativas de catalizadores de rodio soportados sobre óxidos mixtos de ZrO_2 y circonio-magnesio. Cada	

imagen incluye un gráfico que muestra la distribución estadística del tamaño de las partículas junto con el tamaño medio de las partículas.
.....42

Figura 8. Imágenes STEM representativas y cartografía elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para los catalizadores CMg5 (a) y CMg15 (b).....43

Figura 9. Señal XPS Rh 3d para la reducción de los catalizadores de rodio soportados en ZrO_2 y óxidos mixtos de circonio-magnesio...44

Figura 10. Caracterización FTIR del catalizador CZr reducido sin MgO en condiciones de reacción (mezcla gaseosa de 3% CO_2 / 12% H_2 / 85% N_2 vol/vol) a temperatura creciente.....46

Figura 11. Caracterización FTIR del catalizador CMg5 reducido en condiciones de reacción (mezcla gaseosa de 3% CO_2 / 12% H_2 / 85% N_2 vol/vol) a temperatura creciente.....49

Figura 12. Región IR correspondiente a la vibración de estiramiento C-O de los carbonilos de Rh^0 , obtenida a partir de la caracterización FTIR de catalizadores reducidos en condiciones de reacción (3% CO_2 , 12% H_2 , 85% N_2 , vol/vol) a 250 °C.52

Figura 13. Conversión de CO_2 (a) y selectividad hacia CO (b) sobre catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de ZrO_2 -MgO. Se realizaron pruebas de estabilidad catalítica para los catalizadores CZr, CMg5 y CMg15 en condiciones de flujo continuo a 250 °C durante 40 horas (c). Los catalizadores se redujeron in situ a 300°C durante 1 hora bajo un flujo de H_2 de 40 mL/min. La

velocidad espacial horaria del gas (GHSV) se fijó en 30.000 h⁻¹,
manteniendo una relación molar 1:4 CO₂:H₂.....54

Índice de Tablas

Tabla 1. Principales reacciones llevadas a cabo durante la metanación de óxidos de carbono. (Tomado y modificado de Mebrahtu <i>et al.</i> , 2019)	14
Tabla 2. Mecanismos de metanación propuestos con intermedios emergentes clasificados en los respectivos esquemas asociativos o disociativos.....	16
Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de circonio y magnesio.	31
Tabla 4. Energías de enlace (eV) de los niveles centrales y relaciones atómicas superficiales para los catalizadores de rodio reducido soportados sobre óxidos de ZrO_2 y óxidos mixtos circonio-magnesio.....	45

1. Introducción

La concentración de dióxido de carbono en la atmósfera ha aumentado constantemente en los últimos años, la concentración actual promedio en el planeta se encuentra en 412.5 partes por millón (NOAA, 2021). El drástico aumento de la concentración de CO_2 se consideró el principal culpable del aumento de la temperatura de la tierra. Por lo anterior, se ha ido aumentando presión de la población en todo el mundo para frenar las emisiones de CO_2 .

Es por ello por lo que el CO_2 como fuente de carbono para la producción de químicos y combustibles debe de ser considerado para tener un uso más sostenible de los recursos que de hecho puede conducir a un menor consumo de carbono de recursos fósiles sin producir más CO_2 (Wei & Jinlong, 2010).

La reacción de Sabatier (es decir, la metanación de CO_2) está experimentando un resurgimiento. El concepto de conversión de energía química (Wu *et al.*, 2020) a partir de gas ofrece la posibilidad de reciclar a gran escala las emisiones de CO_2 (fuente puntual), en combinación con el uso de grandes cantidades de energía renovable para formar metano. Cuando esto se puede lograr de manera rentable, puede utilizar la infraestructura de distribución de gas que ya existe (Vogt *et al.*, 2019).

La metanación de CO_2 requiere que un catalizador sea activo a temperaturas relativamente bajas y selectivo hacia el metano. Los catalizadores a base de níquel son los más investigados y los catalizadores comerciales son típicamente un soporte de níquel sobre alúmina. El desarrollo de catalizadores para la metanación de CO_2 se centra en la mejora del soporte, la incorporación de promotores y el uso de nuevos tipos de materiales. (Stangeland *et al.*, 2017).

En este proyecto se propone el uso de materiales a base de rodio soportado en óxido de circonio modificado con MgO debido a que en estudios recientes se observó un incremento considerable en la producción de metano a partir de óxidos de carbono (CO_2 y CO) al agregar óxidos de magnesio en catalizadores de metales nobles soportados (Li *et al.*, 1994).

1.1 Antecedentes

La hidrogenación catalítica de CO_2 para formar metano (metanación de CO_2) fue observada por primera vez por Sabatier y Senderens en 1902 sobre catalizadores de níquel (Sabatier, 1902). En años posteriores la reacción fue utilizada en la purificación de H_2 con el objetivo de eliminar pequeñas cantidades de CO_2 previo a la síntesis de amonio y en la producción de gas natural sintético (Baraj *et al.*, 2016). Sin embargo, debido a los problemas ambientales ocasionados por las emisiones de CO_2 en las últimas décadas, el estudio de esta reacción ha vuelto a ganar interés, pues la posibilidad de generar metano a partir del reciclaje de dióxido de carbono representa una excelente alternativa para disminuir la concentración de este compuesto en la atmósfera.

Varios metales (Ni, Ru, Rh y Pd) soportados sobre distintos óxidos metálicos (e.g., Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) han demostrado ser activos catalíticamente para esta reacción (Ghaib *et al.*, 2016). A lo largo de la literatura, los catalizadores basados en Ni son los más ampliamente utilizados para la metanización de CO_2 debido a su desempeño catalítico satisfactorio, fácil disponibilidad y bajo costo. Sin embargo, los catalizadores que contienen níquel requieren temperaturas más altas para ser activos en comparación con aquellos basados en metales nobles. A estas temperaturas junto al carácter exotérmico de la reacción, las partículas de níquel tienden a aglomerarse y sinterizarse, lo que provoca la desactivación del catalizador y una disminución en su actividad catalítica. Por esta razón, en los últimos años se ha incrementado el desarrollo de catalizadores con metales nobles (Ashok *et al.*, 2020).

La fase cubica de la circonia en la reacción de metanación de CO_2 cobra relevancia debido a su estabilidad en presencia de vapor de agua a temperaturas relativamente bajas ($<300^\circ\text{C}$), esta fase cristalina puede estabilizarse a temperatura ambiente mediante impurificaciones con óxidos de metales di, tri y tetravalentes como calcio, magnesio, manganeso, itrio, lantano, iterbio y cerio (Bechepeche *et al.*, 1999).

Aún cuando la reacción de Sabatier parece ser relativamente simple, pues en ella solo participan moléculas pequeñas y simples estructuralmente, no hay un consenso sobre su mecanismo. El uso de técnicas espectroscópicas ha permitido proponer posibles rutas de reacción. No obstante, detalles como el sitio de activación del CO_2 y la posible participación de CO (ads) en la formación de CH_4 son aspectos fundamentales que siguen aún en debate.

En la reacción de metanación de CO_2 solo dos compuestos están involucrados como reactivos, H_2 y CO_2 . En catalizadores de metales soportados (en óxidos metálicos) es aceptado que la adsorción de H_2 se realiza de manera disociativa sobre las partículas metálicas para formar especies hidruro (Su *et al.*, 2016). Esto contrasta con la adsorción de CO_2 , pues todavía existe un debate sobre el sitio de activación de este compuesto. La evidencia física que se tiene hasta el momento indica que cuando el dióxido de carbono es adsorbido sobre partículas metálicas su activación es de forma disociativa generando especies $\text{CO}(\text{ads})$ y $\text{O}(\text{ads})$ (Sakakura *et al.*, 2007). En cambio, la adsorción de CO_2 sobre óxidos metálicos resulta en la formación de especies bicarbonato y carbonato (Ma *et al.*, 2009).

Por otra parte, la forma en la que el CO_2 es transformado a CH_4 es un tópico que aún continúa en debate. Algunas propuestas han señalado que las especies carbonilo ($\text{CO}(\text{ads})$) generadas por la adsorción de CO_2 en las partículas metálicas pueden ser hidrogenadas para formar metano (Praire *et al.*, 1991). Por su parte cuando la adsorción del CO_2 se realiza en el soporte las especies carbonato y bicarbonato obtenidas pueden reaccionar con átomos de hidrógeno (producidos en la disociación de H_2 en las partículas metálicas) para transformarse a especies formiato, susceptibles de ser hidrogenadas a CH_4 (Beuls *et al.*, 2012).

En este proyecto se propone el uso de materiales a base de rodio soportado en óxido de circonio modificado con MgO debido a que dichos materiales aumentarían la basicidad del soporte catalítico incorporando sitios OH^- para de esta manera favorecer la adsorción del CO_2 para su posterior reducción (Dunstand *et al.*, 2021; Sinopoli *et al.*, 2018).

Por consiguiente, en este proyecto se propone investigar la influencia del MgO sobre muestras de rodio soportado en óxido de circonio durante la metanación de CO₂ con la finalidad de entender la forma en la se lleva a cabo la activación del CO₂ mediante la incorporación de MgO. Para ello es necesario caracterizar las especies superficiales formadas, los estados de oxidación de las especies metálicas involucradas y el análisis de los productos gaseosos generados durante la reacción pues de esta forma pueden realizarse correlaciones entre los distintos resultados con la finalidad de establecer posibles mecanismos de reacción que puedan explicar como sucede la activación del CO₂.

1.2 Justificación

El aumento en el consumo de combustibles fósiles en las últimas décadas ha traído consigo un incremento en la concentración de dióxido de carbono atmosférico, esto se ha asociado como una de las principales causas del calentamiento global y el cambio climático (Mondragon, 2021). En ese sentido diversas estrategias han sido empleadas para tratar de subsanar este problema entre ellas: (a) la disminución de emisiones mediante mejoras en el proceso de combustión (Reitz *et al.*, 2020), (b) captura y secuestro (Tilley, 1993) y (c) la transformación química de este compuesto a productos de interés industrial y combustibles (Aldana *et al.*, 2013).

De los tres enfoques mencionados anteriormente destaca la conversión química de CO₂, pues el generar productos de valor agregado a partir de desechos de combustión representa un avance significativo hacia la mejora de tecnologías para el reciclaje de CO₂. Sin embargo, la alta estabilidad termodinámica que posee la molécula de este compuesto representa un gran reto para su uso, pues para que su transformación pueda ocurrir se necesitan condiciones de temperatura y presión elevadas (Gahib *et al.*, 2016). Sin embargo, diversas investigaciones han reportado que la generación de metano a partir de la hidrogenación de dióxido de carbono (también conocida como metanación de CO₂) puede desarrollarse a presión atmosférica y temperaturas moderadas (menores a 400°C) cuando se utilizan como

catalizadores metales como Rh, Ru, Ni y Pd soportados en óxidos metálicos (Wei, 2010).

Los catalizadores de rodio soportado en óxidos metálicos han sido ampliamente utilizados para la metanación de CO₂ debido a que han mostrado una alta conversión y selectividad hacia metano (Iisaka *et al.*, 1982). Sin embargo, aun cuando la metanación de CO₂ parece ser una reacción relativamente simple ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), ya que en ella solo participan moléculas pequeñas y estructuralmente sencillas todavía no existe un consenso sobre su mecanismo de reacción. Detalles como: (a) el sitio activación de CO₂ y (b) la forma en la que este es transformado a metano son dos tópicos aún en debate; a partir de estudios espectroscópicos en este tipo de catalizadores se han propuesto dos rutas mecanicistas. En una de ellas se ha sugerido que las especies carbonilo y los átomos de hidrógeno generados por la adsorción de CO₂ y H₂ en sitios Rh, respectivamente pueden reaccionar entre ellos para generar metano (Aziz *et al.*, 2015). Sin embargo, otras propuestas han señalado que existe una naturaleza bifuncional en este tipo de catalizadores (Busca *et al.*, 1982). En donde el soporte (óxido metálico) proporciona sitios para la adsorción de CO₂, generando especies bicarbonato en el proceso, mientras que las partículas de rodio son las responsables de la disociación de H₂, dando como resultado átomos de hidrógeno, los cuales pueden reaccionar con las especies derivadas de la adsorción de CO₂ en el soporte para generar especies formiato, reportado como principal intermediario en la formación de metano.

De lo anterior nace este proyecto en donde se propone sintetizar catalizadores a base de rodio soportado en óxido de circonio modificado con MgO. Los catalizadores serán caracterizados por diferentes técnicas fisicoquímicas y mediante espectroscopía infrarrojo bajo condiciones de reacción durante la metanación de CO₂, con la finalidad de determinar las especies superficiales, y en consecuencia establecer el rol del rodio, MgO y el soporte sobre el mecanismo de reacción.

1.3 Planteamiento del problema

Se propone investigar la influencia del MgO sobre muestras de rodio soportado en ZrO_2 durante la metanación de CO_2 con la finalidad de entender la forma en la se lleva a cabo la activación del CO_2 mediante la incorporación de MgO.

1.4 Hipótesis

La adición de MgO en catalizadores Rh/ ZrO_2 modificará la estructura cristalina del ZrO_2 incrementando su estabilidad y actividad catalítica en la reacción de metanación de CO_2 con respecto a los catalizadores no modificados.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Determinar el efecto de la adición de MgO sobre el desempeño de catalizadores a base de rodio soportado en óxido de circonio para la reacción de metanación de CO_2 .

1.5.2 Objetivos particulares

- Evaluar el rendimiento de la producción de CH_4 y CO , así como el porcentaje de conversión CO_2 a los catalizadores a base de rodio soportado óxido de circonio.
- Determinar el porcentaje de activación del CO_2 al adicionar MgO mediante TPD- CO_2 .
- Determinar la influencia del MgO sobre el grado de reducción del rodio.
- Identificar las especies superficiales que participan de forma activa durante la metanación de CO_2 sobre los catalizadores propuestos mediante espectroscopía FTIR in situ.
- Determinar el grado de distribución de las nanopartículas de rodio sobre la superficie de los catalizadores.
- Establecer una correlación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores con el mecanismo de reacción propuesto.

2. Marco teórico

2.1 CO₂

Cuando un gas se expone a radiación electromagnética, las moléculas pueden absorber esta energía si la frecuencia de radiación coincide con las frecuencias naturales de vibración o rotación de las moléculas. Esta absorción provoca una excitación de los modos vibracionales, rotacionales o electrónicos de las moléculas del gas provocando colisiones entre moléculas. Este aumento en la energía cinética se manifiesta como un incremento en la temperatura del gas (Velasco, 2009).

La tierra está rodeada por una capa de gases (atmósfera) y esta interactúa con la radiación solar de distintas maneras. La atmósfera es en general transparente a la parte visible del espectro por lo que la mayor parte de la radiación solar que llega a la tierra es en forma de luz visible. El ozono que se encuentra en su mayoría en la estratosfera de la atmósfera absorbe la mayor parte de la radiación ultravioleta de alta energía. Por otro lado, el vapor de agua, el dióxido de carbono, el metano y otros gases de efecto invernadero absorben parte de la radiación infrarroja emitida por la superficie terrestre, atrapando el calor en la atmósfera. Este fenómeno, conocido como efecto invernadero, permite que la Tierra mantenga una temperatura adecuada para la vida (Sabogal, 2013).

La adsorción de la radiación infrarroja por parte de los gases de efecto invernadero que componen la atmósfera de la tierra (p. ej. vapor de agua y metano), desempeña un papel fundamental en el mantenimiento de las condiciones necesarias para la vida en la Tierra. Este fenómeno, conocido como efecto invernadero, permite que parte del calor irradiado por la superficie terrestre sea retenido en la atmósfera (aproximadamente dos tercios), evitando una pérdida excesiva de energía al espacio. Sin esta capacidad de retención del calor, la temperatura promedio del planeta sería significativamente más baja, haciendo poco probable la vida en la tierra. Por tanto, la interacción entre la radiación infrarroja y

los gases atmosféricos es esencial para conservar un equilibrio térmico adecuado (Colman *et al.*, 2018).



Figura 1. Diagrama ilustrativo del efecto invernadero en la Tierra.

Los gases de efecto invernadero (GEI) son compuestos gaseosos presentes en la atmósfera que tienen la capacidad de absorber y emitir radiación infrarroja, contribuyendo así al calentamiento de la superficie terrestre, su función principal es regular la temperatura del planeta debido el efecto invernadero, que permite retener parte de la radiación emitido por la Tierra, evitando que se escape completamente al espacio. Los gases de efecto invernadero encontrados en la atmosfera terrestre principalmente son el vapor de agua (H_2O), el dióxido de carbono (CO_2), el óxido nitroso (N_2O), el metano (CH_4) y el ozono (O_3). Aunque también están contenidos algunos gases producidos exclusivamente por el ser humano como lo son los halocarbonos. Aunque estos gases son esenciales para mantener una temperatura adecuada para la vida en el planeta tierra el aumento en las concentraciones de

estos por la acción del hombre ha intensifica el efecto invernadero provocando graves desequilibrios climáticos (Portilla, 2003).

El dióxido de carbono (CO_2) es un gas incoloro e inodoro que forma parte natural de la atmósfera terrestre y desempeña un papel esencial en procesos biogeoquímicos. Es producto de la respiración de los seres vivos, la descomposición de materia orgánica y del uso de combustibles fósiles. En concentraciones atmosféricas adecuadas este gas es fundamental para el desarrollo de la vida en la tierra, sin embargo, su acumulación excesiva en la atmósfera en los últimos años (a partir de la revolución industrial) ha preocupado globalmente, ya que es uno de los principales gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global y del cambio climático (Portilla, 2003).

El incremento en la concentración de dióxido de carbono atmosférico se ha convertido en un problema ambiental de gran relevancia debido a su relación con el cambio climático. Este gas, ha aumentado de forma significativa como consecuencia de actividades humanas, principalmente debido a la quema de combustibles fósiles, la deforestación y a procesos industriales. El exceso de CO_2 intensifica el efecto invernadero, atrapando más calor en la atmósfera y provocando un aumento sostenido de la temperatura global. Este calentamiento trae consigo impactos negativos en la tierra como el derretimiento de glaciares, el aumento del nivel del mar, eventos climáticos extremos y alteraciones en los ecosistemas. Se estima que la temperatura promedio de la Tierra ha aumentado de 1,0 a 1,1 °C con respecto a la temperatura en la era preindustrial (Mondragón, 2021).

La expansión térmica de los océanos y los cambios climáticos son 2 de los efectos indirectos más serios del CO_2 , con la expansión térmica de los océanos aumenta el nivel del mar, el cual se ha venido elevando a una velocidad de 3 mm/año desde 1993 (Vermeersen *et al.*, 2018), y eso traería consigo en unos cuantos años consecuencias bastante graves y millones de personas se verían afectadas. El cambio climático provoca fenómenos extremos como sequías, lluvias intensas, inundaciones y olas de calor, las cuales pueden contribuir al aumento de incendios forestales recurrentes.

El aumento en la concentración de dióxido de carbono atmosférico (CO₂) no solo contribuye al calentamiento global, sino que también tiene efectos directos sobre los ecosistemas marinos y la salud humana. En los océanos, el CO₂ es absorbido, lo que provoca un proceso conocido como acidificación. Esta disminución del pH del agua afecta gravemente a organismos marinos calcificantes como corales, moluscos y ciertos tipos de plancton, debilitando sus estructuras y alterando las cadenas alimenticias marinas. En estudios recientes se ha demostrado que la exposición prolongada a niveles elevados de CO₂ en espacios cerrados puede afectar negativamente las capacidades cognitivas del ser humano, estimándose una reducción del 20% en las capacidades cognitivas para el 2100 si no existe un cambio en las concentraciones atmosféricas de CO₂ (Karnauskas *et al.*, 2020).

2.2 Producción de H₂ renovable

El hidrógeno (H₂) es el elemento más abundante del universo y es un gas incoloro, inodoro y altamente inflamable. Se puede producir de diferentes maneras, actualmente la mayor parte del hidrógeno se produce mediante reformado de gas natural con vapor de agua, un proceso eficiente pero que genera grandes cantidades de CO₂, este proceso genera lo que comúnmente llamamos "hidrógeno gris". El hidrógeno se utiliza ampliamente en la industria, en la refinación de petróleo, la producción de amoníaco y en diferentes procesos químicos. Además, en años recientes ha cobrado relevancia como vector energético limpio en aplicaciones como celdas de combustible para transporte y para almacenamiento de energía renovable (García, 2010).

Existen diferentes procesos de producción de hidrogeno en donde se utilizan diferentes materias primas, nos centraremos en los procesos de obtención de hidrogeno renovable con más avance (electrolisis, biomasa a hidrogeno, fermentación, reacciones termoquímicas impulsadas por energía solar, fotolisis-fotoelectroquímica, división fotobiológica del agua).

2.2.1 Electrolisis

La electrólisis del agua es un proceso electroquímico mediante el cual se descompone el agua (H_2O) en sus componentes básicos: hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2), aplicando una corriente eléctrica. Este proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica que contiene un electrolito y dos electrodos (ánodo y cátodo). Al aplicar electricidad, el agua se divide: en el cátodo se libera hidrógeno gaseoso y en el ánodo oxígeno, la descomposición electroquímica del agua en sus dos constituyentes resulta un proceso confiable y limpio y, cuando el vapor de agua es extraído del producto, se obtiene hidrógeno ultrapuro ($> 99.999\%$).

2.2.2 Biomasa a hidrógeno

La producción de hidrógeno a partir de biomasa es una alternativa sostenible que aprovecha residuos orgánicos como fuente renovable de energía. Este proceso se lleva a cabo mediante diversas rutas termoquímicas, siendo las más comunes la gasificación y la reforma de biogás. En la gasificación, la biomasa se convierte en un gas de síntesis (syngas) rico en hidrógeno mediante su descomposición a altas temperaturas en presencia de un agente gasificante. Y la reforma del biogás, que contiene principalmente metano y dióxido de carbono, permite obtener hidrógeno mediante reacciones catalíticas. Esta vía contribuye a la producción de hidrógeno con bajas emisiones de CO_2 , además, también ofrece una solución para el aprovechamiento de residuos agrícolas, forestales y urbanos, apoyando así la transición hacia una economía circular y más limpia. Un análisis económico reciente de las opciones de gasificación de biomasa ha demostrado que la producción de hidrógeno es la ruta económica más prometedora para la conversión de gas de síntesis para el uso como combustible de transporte (Spath & Dayton, 2003).

2.2.3 Fermentación

La producción biológica de hidrógeno es una alternativa viable para la producción sostenible de hidrógeno. Muchos microorganismos anaeróbicos llevan a cabo la “fermentación oscura” proceso durante la cual el metabolismo de los azúcares, aminoácidos y ácidos grasos, resultada en la producción de H_2 , CO_2 ; y

otros productos finales reducidos. La producción de hidrógeno es catalizada por la enzima hidrogenasa según la siguiente ecuación (Milbrandt, 2005):



2.2.4 Reacciones termoquímicas impulsadas por energía solar

El agua es una sustancia muy estable que requiere una gran cantidad de energía para liberar los elementos. La energía se puede suministrar en forma de calor (termoquímico), luz (fotoquímico) o electricidad (electrólisis) (Kroposki *et al.*, 2006). La energía solar es obtenida en forma de calor y de esta forma tiene el potencial de ser el camino más eficiente para la producción de hidrógeno a partir del agua ya que no tiene las ineficiencias asociadas con las transformaciones fotoquímicas o la conversión de la energía solar a electricidad seguida de electrólisis. Sin embargo, el agua no se descompone térmicamente en hidrógeno y oxígeno elementales a temperaturas inferiores a unos 2500 K (Fletcher, 2001). Esta temperatura se puede alcanzar llevando a cabo una serie de transformaciones químicas.

2.2.5 Fotolisis-fotoelectroquímica

Los electrolizadores comerciales actuales funcionan a 1,7–1,9 V. Convirtiendo la energía de 1,9 eV en una correspondiente a la longitud de onda de luz, llegamos a 650 nm, luz roja, que es la energía que se encuentra en la parte más baja del espectro visible. Esto significa que casi todo el espectro visible tiene suficiente energía para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. La clave es encontrar la combinación correcta de un sistema de recolección de luz y un catalizador que puede recolectar eficientemente la energía y dirigirlo hacia la reacción de división del agua (Turner *et al.*, 2008).

2.2.6 División fotobiológica del agua

La fotoproducción de hidrogeno por microorganismos está ligada a las reacciones de absorción de luz y separación de cargas de fotosíntesis. Este enlace es mediado por los portadores de electrones (como el ferredoxin y NADPH) que transfieren reductores generados fotosintéticamente a enzimas hidrogenasas o

nitrogenasas productoras de hidrógeno, en lugar de desviarlos a la fijación de CO₂, su destino fisiológico normal.

2.2.7 Almacenamiento de H₂

Una de las propiedades más relevantes del hidrógeno como vector energético es su capacidad de almacenamiento. No obstante, su almacenamiento presenta desafíos significativos debido a su extremadamente baja densidad (0,0838 kg/m³), ya que es el gas más liviano conocido. Para facilitar la adopción generalizada del hidrógeno como fuente de energía sostenible, resulta imprescindible desarrollar tecnologías de almacenamiento que sean tanto eficaces como eficientes.

Actualmente, existen diversas estrategias para el almacenamiento de hidrógeno. Entre ellas se encuentran el almacenamiento en fase gaseosa mediante compresión a alta presión y el almacenamiento criogénico en estado líquido, enfriándolo a temperaturas extremadamente bajas. Sin embargo, estudios recientes señalan que el enfoque más eficiente es el almacenamiento en estado sólido. En este contexto, el hidrógeno puede ser retenido físicamente en materiales como los nanotubos de carbono, o químicamente mediante la formación de hidruros metálicos sólidos (Kayfeci & Keçebaş, 2019).

Adicionalmente, una alternativa altamente prometedora consiste en aprovechar la reacción de metanación del CO₂, transformando el hidrógeno en metano sintético. Este metano, a su vez, puede utilizarse como combustible y aprovechar la infraestructura de distribución de gas natural ya existente, lo que representa una ventaja estratégica en términos de implementación a gran escala.

2.3 Metanación de CO₂

En la actualidad el desarrollo de proyectos de energías renovables es cada vez mayor lo que resulta en un exceso de producción de energía eléctrica que no se puede enviar a la red eléctrica debido a la mayor distancia de la red eléctrica existente o el exceso de producción en el momento en el que la demanda es menor. Este exceso de electricidad renovable se le puede dar diferentes usos, unos de los

más prácticos es el producir hidrógeno vía electrólisis del agua, que se considera una ruta viable de almacenamiento de electricidad renovable (Turner *et al.*, 2008).

Si se almacena la electricidad renovable de esta manera permitirá la producción de H₂ renovable, además de poder utilizarlo como combustible el hidrogeno puede ser utilizado como reactivo para convertir CO₂ en combustibles basados en el proceso de energía a combustible, o en otros productos como metano, metanol, etanol, fórmico ácido y carbonato de dimetilo (Centi & Perathoner, 2009).

La reacción de metanación de CO₂, también llamada reacción de Sabatier fue estudiada por primera vez por Sabatier y Senderens en 1902. El uso temprano de esta tecnología fue para eliminar trazas de óxidos de carbón del gas de alimentación para la síntesis de amoníaco (Vannice, 1982). Recientemente, la metanación del CO₂ ha ganado interés debido a su aplicación en la llamada tecnología power-to-gas, así como la mejora de biogás.

La reacción de metanación de CO₂ es conocida como una reacción exotérmica ($\Delta G_{298K}=130.8$ kJ/mol) donde H₂ y CO₂ reaccionan para formar CH₄ y H₂O. Sin embargo, la reducción del carbono completamente oxidado hasta metano es un proceso de ocho electrones con límites cinéticos sustanciales, que, por lo tanto, necesita un catalizador para lograr una adecuada tasa de conversión y selectividad hacia CH₄ (Brooks *et al.*, 2007).

Tabla 1. Principales reacciones llevadas a cabo durante la metanación de óxidos de carbono. (Tomado y modificado de Mebrahtu *et al.*, 2019)

Reacción	Tipo de reacción	$\Delta H_{298K}(Kj/mol)^*$
$CO_{2(g)}+4H_{2(g)}\leftrightarrow CH_{4(g)}+2H_2O_{(g)}$	Metanación de CO ₂ (Reacción de Sabatier)	-164.7
$CO_{(g)}+3H_{2(g)}\leftrightarrow CH_{4(g)}+H_2O_{(g)}$	Metanación de CO	-205.9
$2CO_{(g)}+2H_{2(g)}\leftrightarrow CH_{4(g)}+2CO_{2(g)}$	Reformado inverso de metano CO ₂	-247

$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Reacción inversa del desplazamiento de gas de agua (rWGS)	41.1
$2\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{C}_{\text{grafito(s)}} + 2\text{CO}_{2(g)}$	Reacción de Boudouard	-172.4
$\text{CH}_{4(g)} \leftrightarrow \text{C}_{\text{grafito(s)}} + 2\text{H}_{2(g)}$	Craqueo de metano	74.6
$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{C}_{\text{grafito(s)}} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Reducción de CO	-131.3
$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{C}_{\text{grafito(s)}} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Reducción de CO_2	-90.1
$n\text{CO}_{(g)} + (2n+1)\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2(g)} + n\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Formación de alcanos (Fischer-Tropsch, FT)	-
$n\text{CO}_{(g)} + 2n\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n(g)} + n\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Formación de alquenos	-

Desde un punto de vista termodinámico, la metanación de CO_2 se considera una combinación de una reacción endotérmica como lo es la reacción inversa del desplazamiento de gas de agua y una metanización exotérmica de CO (Tabla 1).

En general, la metanización de CO_2 se ve favorecida a una temperatura más baja de lo esperado debido a su naturaleza exotérmica. A presión ambiente, la temperatura debe ser inferior a 300°C para mantener una conversión $>90\%$ y alta selectividad hacia metano. Utilizando un enfoque termodinámico, la reacción de metanación del CO_2 es más favorable cuando se lleva a cabo a temperaturas bajas (por debajo de 300°C), utilizando alta presión y una relación estequiométrica de H_2 a CO_2 de 4:1. La implementación de un sistema de reactor, sin embargo, requiere una cuidadosa gestión del calor debido a la alta cantidad de calor liberado para mantener la reacción a una temperatura relativamente baja para una composición de equilibrio favorable pero lo suficientemente alta para superar la barrera de la energía de activación (Mebratu *et al.*, 2019).

2.3.1 Mecanismos de reacción

En general, se pueden dividir en dos categorías: un esquema asociativo y un esquema disociativo. En un esquema asociativo, el CO_2 se adsorbe

asociativamente y reacciona con átomos de hidrógeno adsorbido para formar oxigenados que son hidrogenado hasta metano en pasos posteriores. La característica distintiva es que no se forma CO intermedio en esta secuencia (Yang *et al.*, 2016). Por el contrario, en un esquema disociativo, el CO₂ se disocia primero en carbonilo (CO) y un átomo de oxígeno (Aldana *et al.*, 2013). Luego se hidrogena el carbonilo paso a paso en el mismo mecanismo que la metanación del CO para de esta manera formar finalmente metano.

En este punto, se puede anticipar que no se ha llegado a un consenso sobre qué mecanismo se da de manera exacta hasta ahora. Sin embargo, se han propuesto diversos intermediarios para ambos esquemas (disociativo y asociativo), los cuales se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Mecanismos de metanación propuestos con intermedios emergentes clasificados en los respectivos esquemas asociativos o disociativos.

Esquema asociativo	Esquema disociativo	
Carbonato (CO ₃) _{ads}	CO asociativo	CO disociativo
Bicarbonato (HCO ₃) _{ads}	Formil (HCO) _{ads}	Carbonilo (CO) _{ads}
Formiato (HCOO) _{ads}	Organodil (HCOH) _{ads}	Carbón (C) _{ads}
Formiato bidentado (HCOO) _{ads}	Carbonhidroxilo (COH) _{ads}	Hidridocarbón (COH) _{ads}
Carboxyl (CHOOH) _{ads}		Metanodil (CH ₂) _{ads}
Formaldehido (H ₂ CO) _{ads}		Metil (CH ₃) _{ads}
Metoxy (H ₃ CO) _{ads}		

2.4 Catálisis para la metanación de CO₂

La reacción de metanación está limitada por la termodinámica (siendo una reacción exotérmica reversible). Entonces, es necesario diseñar catalizadores con actividad adecuada para alcanzar conversiones cercanas al equilibrio a temperaturas de reacción moderadas (<350°C) y altas velocidades espaciales. La estabilidad es el problema principal, especialmente para los catalizadores activo a

temperaturas más bajas. Por tanto, sigue siendo un desafío el desarrollar catalizadores estables para operaciones a temperaturas inferiores a 350°C (Mebrahtu *et al.*, 2019).

Los metales más comúnmente utilizados como catalizadores para la metanación de CO₂ son el níquel (Ni) y los metales nobles como el rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), platino (Pt) e iridio (Ir). El níquel destaca por su bajo costo y buena actividad catalítica, lo que lo convierte en la opción más utilizada a escala industrial. Sin embargo, presenta ciertas limitaciones, como su tendencia a desactivarse por sinterización y formación de coque a altas temperaturas, además de ser activo a temperaturas mayores si lo comparamos con los metales nobles. Por otro lado, los metales nobles, aunque más costosos, ofrecen una mayor estabilidad térmica, mayor resistencia a la desactivación y mejor selectividad hacia metano, a temperaturas más bajas. Entre los metales nobles investigados para la metanización de CO₂ el Rh y el Ru, soportados sobre diferentes óxidos metálicos son comúnmente usados. Los otros metales nobles como Pd y Pt también son usados, pero son materiales menos apropiados para la metanización de CO₂ debido a su pobre selectividad (Younas *et al.*, 2016).

Los métodos utilizados para la preparación del catalizador pueden afectar la estructura cristalina, el rendimiento catalítico, la dispersión del metal y la posible cantidad de carga de metal. Se han utilizado diferentes técnicas para la preparación de catalizadores para la reacción de metanización de CO₂. Los métodos comúnmente utilizados incluyen: incipiente impregnación húmeda, coprecipitación, sol-gel, microemulsión y el método de doble impregnación (Mebrahtu *et al.*, 2019).

2.4.1 Rodio (Rh)

El Rh es uno de los metales más investigados para la reacción de metanización de CO₂. Énfasis particular hasta ahora se ha puesto en la hipótesis de un mecanismo que permite la formación de metano en la superficie del catalizador, especialmente en presencia de alúmina como soporte. Los pasos que conducen al metano podrían ser: (i) quimisorción de dióxido de carbono; (ii) disociación del dióxido de carbono en CO y O adsorbido en la superficie; (iii) reacción de especies

disociadas con hidrógeno (Jacquemin *et al.*, 2010). El estado de oxidación del metal también puede jugar un papel importante en la evolución de la reacción, ya que el CO₂ oxida al catalizador. Además, la producción de metano depende de la temperatura, presión, presencia o ausencia de promotores. Obviamente, al variar el contenido de Rh se obtienen diferentes tamaños de partículas metálicas, y a bajas temperaturas (130-150 °C) se encontró la actividad de partículas de mayor tamaño de Rh ser mayor que la de los más pequeños (Frontera *et al.*, 2017).

La presencia de O₂ podría tener un efecto positivo en la metanización de CO₂ y CO, sin embargo, si la cantidad de O₂ es muy alta podría esperarse efectos negativos. Los experimentos DRIFTS explican que el efecto positivo del oxígeno se debe a la formación de especies más activas tales como gem-dicarbonyl. Por el contrario, el efecto negativo podría atribuirse a la oxidación inevitable del catalizador y por lo tanto a la pérdida de su actividad (Beuls *et al.*, 2012).

2.4.2 Soporte catalítico

El enfoque que se le daba para la selección de soportes catalíticos consistía en seleccionar soportes con alta área superficial para así lograr una alta dispersión con una carga de metal determinada. Se asume que los catalizadores utilizados para llevar a cabo la reacción de Sabatier son estructuralmente sensibles, lo que significa que una partícula de metal pequeña y una alta dispersión favorecen la conversión de CO₂. En el estudio realizado por Hu *et al.* en el 2007, la carga de metal se controló al 3,0 % en peso y se compararon las actividades de diferentes catalizadores en la reacción de hidrogenación del CO₂. En este estudio se evaluaron tres catalizadores de rutenio soportados en TiO₂, observándose que el área superficial del soporte influye significativamente en la eficiencia de la reacción de Sabatier, ya que, a mayor área superficial, mayor conversión de CO₂. Sin embargo, al comparar el rendimiento del catalizador el cual tenía como soporte de TiO₂ frente a otros soportes como SiO₂ y Al₂O₃, la influencia del área superficial se vuelve menos evidente, lo que sugiere que otros factores relacionados con el soporte catalítico, además del área superficial, también afectan el comportamiento catalítico. Por lo que no sólo el área superficial del soporte, sino que la interacción entre el

metal y el soporte también desempeñan un papel importante en la reacción de Sabatier.

Para optimizar las propiedades y el rendimiento de los catalizadores de níquel, se han desarrollado modificaciones en los soportes mediante la síntesis de óxidos metálicos mixtos. Esta estrategia permite combinar las características individuales de cada óxido, mejorando parámetros como la dispersión de la fase activa (Cai *et al.*, 2011), la estabilidad térmica y la resistencia a la sinterización o formación de coque. Ejemplos destacados de estos soportes son el MgO–ZrO₂ (Tan *et al.*, 2019), que favorece la basicidad y la adsorción de CO₂, y el Ce-ZrO₂ (Ocampo *et al.*, 2009), conocido por su alta capacidad de adsorción y desorción de oxígeno, y por su estabilidad estructural, lo que en conjunto potencia la actividad y durabilidad de los catalizadores de níquel en la reacción de metanación de CO₂.

2.4.3 ZrO₂

El interés de utilizar ZrO₂ como soportes catalíticos para la reacción de metanación de CO₂ se debe principalmente a sus propiedades ácido-base y a su capacidad de adsorción de CO/CO₂ tomando mucha relevancia en las reacciones de hidrogenación de CO₂.

Diferentes investigaciones han demostrado que la circonia es el único óxido metálico con cuatro propiedades químicas en su superficie: ácida, básica, oxidante y reductora (Bachiller *et al.*, 1998). Se ha utilizado en múltiples reacciones como soporte catalítico debido a su alta estabilidad térmica y propiedades superficiales ácidas y alcalinas.

ZrO₂ es un material polimórfico que existe en tres formas: monoclinica, tetragonal y cúbica. La fase monoclinica es estable desde la temperatura ambiente hasta 1170 °C, la fase tetragonal es estable entre 1170 y 2370 °C y la fase cúbica es estable por encima de 2370 °C.

Durante mucho tiempo se ha observado que el ZrO₂ en su fase tetragonal en presencia de vapor de agua sufre una transición espontánea inusual de tetragonal a monoclinica cuando se calienta a una temperatura relativamente baja (65 a 400

°C), engendrando grietas en la superficie transformada debido a la expansión de volumen que acompaña a la transformación de fase, lo que degrada gravemente las propiedades mecánicas. La presencia de agua acelera enormemente la descomposición. Este fenómeno se denomina descomposición a baja temperatura del ZrO_2 tetragonal. La descomposición siempre comienza desde la superficie y avanza hacia el interior.

Siempre se ha presumido que el ZrO_2 cúbico es estable en el entorno que se sabe que provoca la degradación del ZrO_2 tetragonal esto debido a su concentración mayor de vacancias de oxígeno en las capas de carga espacial y un espesor mucho menor de las capas de agotamiento de las vacantes de oxígeno en las superficies y los límites de grano, el ZrO_2 cúbico no se degrada en el entorno conocido que produce la degradación en el ZrO_2 tetragonal. El tamaño de grano mucho mayor del ZrO_2 cúbico también garantiza su estabilidad (Guo, 2000).

Al añadir magnesia (MgO), itria (Y_2O_3), calcia (CaO) y ceria (CeO), entre otros, a la síntesis de ciertos materiales basados en circonia, es común obtener estructuras con más de una fase cristalina. Aunque la fase cúbica suele ser la que se encuentre en mayor proporción debido a su mayor estabilidad en determinadas condiciones de síntesis y dopaje, también pueden encontrarse en menor proporción las fases tetragonal y monoclinica. La presencia simultánea de estas fases cristalinas puede influir en las propiedades fisicoquímicas del material, como su estabilidad térmica, su resistencia mecánica y su capacidad para interaccionar con especies adsorbidas, lo que resulta relevante para aplicaciones catalíticas y estructurales.

2.4.4 Acidez/Basicidad superficial

La acidez y alcalinidad del soporte catalítico en la reacción de metanación de CO_2 afectan la adsorción y activación del CO_2 , así como la formación de intermediarios, determinando así la cinética de la reacción y el rendimiento del producto (Liang *et al.*, 2020).

Los sitios ácidos se pueden dividir en dos tipos: sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis. Los sitios ácidos de Lewis generalmente se encuentran en la interfaz óxido-metal del anión vacante, que está influenciada en gran medida por la termodinámica redox de los iones metálicos, mientras que los sitios ácidos de Brønsted están asociados con defectos electrónicos en la superficie del óxido metálico (Boffa *et al.*, 1994).

Los sitios base se pueden dividir en tres categorías: débiles, medios y fuertes. El pico a 100–200 °C se refiere a un sitio débilmente básico donde las moléculas de CO₂ adsorbidas se combinan con grupos hidroxilo de la superficie para formar especies de HCO₃. Sin embargo, las moléculas de dióxido de carbono adsorbidas en estos sitios pueden desorberse y escapar de la superficie del catalizador antes de reaccionar con el hidrógeno. Entre 200 y 400 °C, los sitios de bases moderadamente fuertes favorecen la formación de formiato monodentado como intermediario clave, seguido de una hidrogenación para dar CH₄ más rápido que el formiato bidentado. Las moléculas de CO₂ adsorbidas en sitios fuertemente alcalinos se desorben y disocian en la zona de alta temperatura (500-600°C) y pueden no participar en la reacción, pero retrasarán la hidrogenación de los carbonatos monodentados (Pan *et al.*, 2014).

Los óxidos metálicos ácidos tienen iones metálicos con sitios ácidos de Lewis cargados positivamente se unen fuertemente a especies de formiatos cargados negativamente a través de interacciones electrostáticas, inhibiendo una mayor conversión a CH₄ (Liang *et al.*, 2020). Para los óxidos de metales alcalinos, el aumento de la alcalinidad del vehículo generalmente favorece la hidrogenación del formiato para producir CH₄, pero una alcalinidad demasiado fuerte puede ser perjudicial para la producción de CH₄ (Benitez *et al.*, 1993).

Por lo tanto, la cantidad y la intensidad de los sitios superficiales básicos y ácidos deben controlarse cuidadosamente para lograr un grado apropiado de adsorción y activación de CO₂, que sea favorable para una alta actividad, selectividad y estabilidad de los procesos de hidrogenación de CO₂.

2.4.5 Vacancias de oxígeno

Las vacancias de oxígeno son fundamentales para mejorar la eficiencia de los catalizadores utilizados en el proceso de metanación de CO_2 . Estas vacantes de oxígeno o defectos en la estructura reticular de materiales como el ZrO_2 , sirven como sitios activos para la activación del CO_2 y su posterior conversión en metano (Beniwal *et al.*, 2025).

Los defectos en la estructura de los soportes catalíticos forman un rol primordial debido a los siguientes aspectos enlistados:

- Activación de CO_2 en sitios defectivos con vacantes de oxígeno:

Las vacantes de oxígeno actúan como centros activos de adsorción y activación para las moléculas de CO_2 , debido al cambio ocasionado en sus propiedades electrónicas y a la presencia de electrones no enlazantes. Estas imperfecciones en la red cristalina del catalizador incrementan la afinidad superficial por el CO_2 , promoviendo su adsorción y facilitando su disociación en especies intermedias, tales como CO^* y O^* . Este paso inicial de activación representa un proceso determinante en el mecanismo de reacción hacia la metanación del CO_2 .

- Propiedades redox:

Las vacantes de oxígeno desempeñan un papel clave en las propiedades redox de los catalizadores, facilitando el intercambio dinámico de átomos de oxígeno entre la superficie catalítica y las especies reactivas. Esta capacidad de transferencia de oxígeno resulta fundamental en el ciclo catalítico de la metanación, favoreciendo la conversión eficaz de CO_2 e H_2 en CH_4 y H_2O .

- Aumento de la estabilidad y longevidad:

La incorporación de vacantes de oxígeno contribuye significativamente a la estabilidad estructural y a la vida útil prolongada de los catalizadores bajo condiciones de reacción de larga duración. Estos defectos actúan no solo como centros activos para la transformación de CO_2 , sino también como estabilizadores

estructurales que preservan la morfología del catalizador, asegurando un desempeño sostenido y minimizando fenómenos de desactivación catalítica.

- Mejora de las interacciones metal-soporte:

Las vacantes de oxígeno influyen de manera notable en la dispersión y anclaje de especies metálicas activas —como Ni o Rh— sobre soportes de óxidos. Estas vacantes favorecen una interacción metal-soporte más fuerte, lo cual mejora la accesibilidad y la actividad de los centros metálicos, optimizando así la eficiencia catalítica.

2.4.6 Tamaño de partículas

El tamaño de partícula de la fase activa de un catalizador es un aspecto importante en la reacción de metanación de CO_2 , porque determina la superficie activa disponible y la accesibilidad de los sitios catalíticos donde ocurre la reacción. Partículas más pequeñas generan una mayor área superficial específica, lo que aumenta la cantidad de sitios metálicos expuestos para la adsorción y activación del CO_2 e H_2 . Además, un tamaño de partícula adecuado favorece una mayor dispersión del metal activo sobre el soporte, lo que mejora la actividad catalítica y reduce la desactivación por sinterización (Wang *et al.*, 2021).

Un tamaño de partícula menor favorece la dispersión del metal activo sobre el soporte catalítico, ya que al disminuir el diámetro de las partículas metálicas se incrementa la relación superficie/volumen y, por tanto, la cantidad de átomos expuestos disponibles para interactuar. Esta mayor dispersión evita la aglomeración y la formación de dominios metálicos grandes, lo que se traduce en una distribución más homogénea de los centros activos.

La generación de vacancias de oxígeno y otros defectos estructurales en óxidos metálicos modulan la nucleación y estabilización de partículas metálicas pequeñas al aumentar la interacción metal-soporte y ofrecer sitios preferentes de anclaje. La evidencia documentada indica que las vacancias actúan como centros de anclaje que estabilizan aglomerados metálicos frente a la sinterización y elevan la reducibilidad del soporte, lo que refuerza la unión metal-soporte y modifica la

química de la superficie para favorecer especies intermedias relevantes en la metanación (Hao *et al.*, 2021).

3. Metodología

3.1 Síntesis de catalizadores

El ZrO_2 se sintetizó mediante el método de precipitación. El procedimiento consistió en la adición gota a gota de una solución acuosa 1 M de NH_4OH (Sigma-Aldrich) a temperatura ambiente a una solución 0,1 M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). El MgO-ZrO_2 se obtuvo de forma similar utilizando una mezcla 0,1 M de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 99%) con la cantidad deseada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%). La adición se llevó a cabo bajo agitación constante hasta que el pH de la mezcla alcanzó aproximadamente 10. Se formó un precipitado blanco, que se maduró durante 1 h y después se filtró y lavó con agua desionizada. Posteriormente, el polvo resultante se secó durante 12 h a 100°C y se calcinó a 500°C durante 5 h. Los soportes de óxidos mixtos MgO-ZrO_2 se sintetizaron con contenidos variables de MgO del 5%, 10% y 15% en peso, correspondientes a relaciones molares Mg:Zr de 5:95, 10:90 y 15:85, respectivamente.

Los catalizadores de rodio soportados sobre los óxidos se prepararon utilizando el método de impregnación por exceso. Durante la síntesis, el soporte se expuso a una solución acuosa de RhCl_3 durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación, se eliminó el disolvente mediante agitación a 80°C , seguido de secado a 120°C durante 12 h y calcinación en aire a 450°C durante 5 h. La concentración de la solución se calculó para alcanzar una carga metálica del 1 % en peso.

3.2 Caracterización de catalizadores

La caracterización por difracción de rayos X se realizó utilizando un difractómetro PANalytical Aeris equipado con un detector Pixel 1D y una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$), con un tamaño de paso de $0,02^\circ/\text{s}$, de 10 a 80° (2θ).

Las propiedades texturales se evaluaron mediante las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C en un sistema TRISTAR III de Micromeritics. Antes del análisis, las muestras se pretrataron mediante desgasificación a 300°C

durante 3 h. Se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller para los cálculos del área superficial, y la distribución del tamaño de los poros se calculó mediante el software DFT Plus (Micromeritics) utilizando el modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) con geometría de poros cilíndrica.

Los experimentos de desorción de CO₂-TPD y O₂-TPD para los catalizadores recién reducidos se llevaron a cabo en un reactor de cuarzo en forma de U acoplado a un espectrómetro de masas (MS) analítico en línea Hidden HAL301. Las muestras se redujeron in situ a 300 °C durante 1 h en una corriente de H₂ (40 mL/min).

Los espectros de absorción UV-Vis de los catalizadores recién reducidos se registraron empleando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de la serie Cary, acoplado a una esfera de integración. La reducción de las muestras se realizó in situ a 300 °C durante 1 hora, utilizando una corriente de hidrógeno con un flujo de 40 mL/min.

Los análisis de reducción programada por temperatura (TPR) se realizaron utilizando un equipo Quantachrome ChemBET Pulsar. Alrededor de 30 mg de la muestra se desgasificaron primero a 150 °C bajo un flujo de N₂ durante 1 h. Tras enfriarse a temperatura ambiente, el análisis TPR se realizó calentando la muestra en un reactor de tubo en U hasta 600 °C a 10 °C/min en una mezcla al 10% de H₂/Ar a 25 mL/min.

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizaron en un microscopio JEOL JEM 2010 operado a 200 kV, con una resolución puntual de 2,35 Å. Para la caracterización de la composición elemental de los catalizadores, se empleó de manera simultánea la técnica de microscopía electrónica de transmisión de barrido con detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF-STEM) y la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX). El análisis elemental se efectuó utilizando un equipo Euro EA3000 (EuroVector), empleando sulfanilamida como estándar de referencia.

Las especies superficiales se caracterizaron mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) en condiciones de reacción utilizando un espectrofotómetro Agilent Cary 660 equipado con una celda-reactor ISRI. Se prepararon obleas de catalizador

autoportadas con un espesor de 35 mg/cm² prensando las muestras de polvo bajo una presión de 7 × 10³ kg/m². La oblea autosoportada se trató con una mezcla reductora de H₂ (10 mL/min) y N₂ (5 mL/min) a 300 °C durante 1 h y después se enfrió a temperatura ambiente. Las muestras previamente reducidas in situ se sometieron a un flujo de H₂ (10 mL/min) y CO₂ (2,5 mL/min) mientras se aumentaba la temperatura de la celda-reactor en 2 °C/min desde la temperatura ambiente a 300 °C. Simultáneamente, se tomaron espectros IR cada 50 °C desde 150 °C con una resolución de ± 4 cm⁻¹ en el intervalo de 4000 a 950 cm⁻¹.

3.3 Actividad Catalítica

La actividad catalítica de las muestras se evaluó en un reactor de cuarzo con un diámetro interno de 4 mm acoplado a un cromatógrafo de gases en línea (Clarus 690 GC) equipado con 2 columnas (HAYESEP P y MOLE SIEVE 5A) y 2 detectores (TCD y FID). Para los experimentos, se diluyeron 60 mg de catalizador con la masa adecuada de carburo de silicio hasta alcanzar un volumen total de 1 cm³. Antes de las pruebas catalíticas, las muestras se redujeron in situ a 300 °C durante 1 h en una corriente de H₂ (40 mL/min). A continuación, el flujo de gas se cambió a una mezcla reactiva de 20% CO₂ y 80% H₂ v/v, alcanzando una relación molar de 1:4 de CO₂:H₂. La velocidad espacial horaria del gas (GHSV) se fijó en 30.000 h⁻¹ para estos experimentos. La actividad catalítica se evaluó en un intervalo de temperaturas de 175 °C a 325 °C registrando diferentes cromatogramas cada 25 °C. La actividad catalítica se evaluó mediante la conversión de CO₂ y la selectividad hacia los productos CH₄/CO en condiciones estacionarias de 175 °C a 325 °C.

La actividad catalítica de los materiales se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}}{F_{CO_2}^{in}} * 100 \quad (3.1)$$

La selectividad de la reacción se calculó mediante las siguientes ecuaciones:

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{F_{CH_4}^{out}}{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}} * 100 \quad (3.2)$$

$$S_{CO}(\%) = \frac{F_{CO}^{out}}{F_{CO_2}^{in} - F_{CO_2}^{out}} * 100 \quad (3.3)$$

4. Resultados

Los catalizadores se etiquetaron como CZr para el catalizador sin óxido de magnesio, mientras que aquellos con proporciones molares de Mg:Zr de 5:95, 10:90 y 15:85 se etiquetaron como CMg5, CMg10 y CMg15, respectivamente.

4.1 Caracterización

4.1.1 Difracción de rayos X

La Figura 2 presenta los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los catalizadores de Rh soportados en óxidos mixtos. En el caso del catalizador CZr (catalizador sin MgO), los patrones de difracción exhiben picos característicos de la fase monoclinica (JCPDS 00-001-0750) de ZrO_2 .

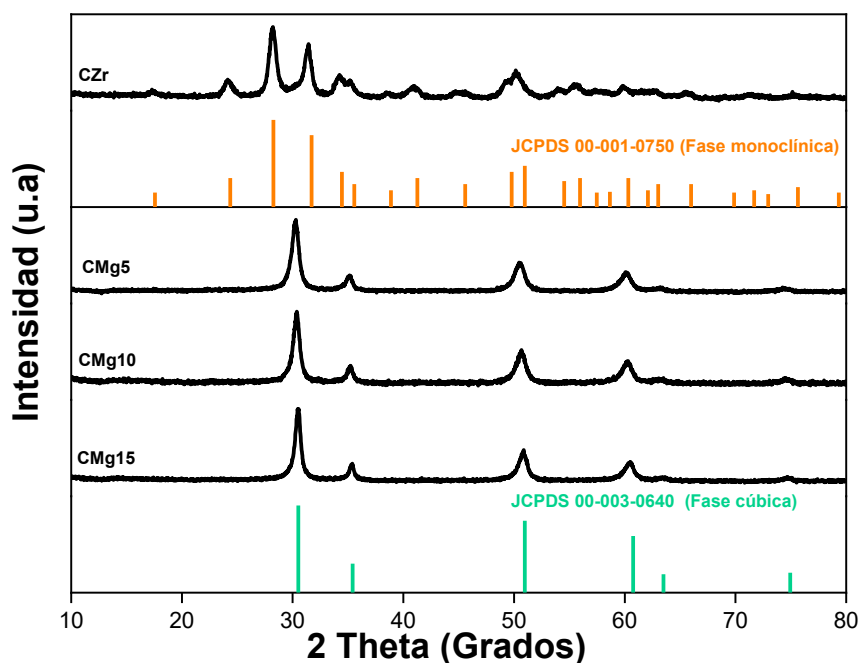


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de rodio soportados sobre óxidos mixtos de ZrO_2 y circonio-magnesio.

La incorporación de óxido de magnesio induce modificaciones cristalográficas significativas en la estructura del ZrO_2 . Los catalizadores que contienen MgO presentan picos de difracción bien definidos característicos de la fase cúbica del ZrO_2 (Figura 2). La adición de MgO promueve la formación de una

estructura cúbica de ZrO_2 altamente estable (JCPDS 00-003-0640). Cabe destacar que no se observaron patrones de difracción correspondientes a partículas de óxido de magnesio o rodio (metálicas o de óxido). Esto sugiere que estas especies pueden estar presentes en tamaños inferiores al límite de detección de la técnica de difracción de rayos X o existir en estado amorfo (para el MgO). Además, la incorporación de MgO aumenta la cristalinidad del óxido de circonio, como se observa en la Figura 2, donde los picos de difracción presentan mayor intensidad y mejor definición. La fase cúbica del ZrO_2 es muy deseable, ya que se ha descrito que mejora la metanación de CO_2 sobre catalizadores de rodio, a la vez que presenta una excelente estabilidad en presencia del vapor de agua generado durante la reacción (Guo, 2000; Yan *et al.*, 2017).

El tamaño medio de los cristales de las fases de ZrO_2 se determinó mediante la ecuación de Scherrer. Para el catalizador CZr sin MgO , los tamaños de cristal calculados fueron de 14,1 nm para la fase monoclinica. La incorporación de MgO no sólo promueve la formación de la fase cúbica de ZrO_2 , sino que también contribuye al desarrollo de cristales más pequeños. El tamaño de cristal más pequeño se observó en la muestra CMg10, con un tamaño medio de 9,8 nm, seguida del catalizador CMg5, que tenía un tamaño medio de 11 nm. En cambio, el catalizador CMg15, que contenía el mayor contenido de MgO , presentaba un tamaño medio de cristal ligeramente mayor, de 13,3 nm.

4.1.2 Fisisorción de N_2

También se determinaron las propiedades texturales tras las mediciones de adsorción-desorción de N_2 . Según la clasificación de la IUPAC, todos los materiales mostraron isothermas de adsorción-desorción de N_2 de tipo IV (figura 3), características de los materiales mesoporosos (Gómez *et al.*, 2024).

Tabla 3. Propiedades texturales de los catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de circonio y magnesio.

Catalizadores	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
CZr	60	0.12	6.4
CMg5	85	0.13	4.8
CMg10	85	0.10	3.9
CMg15	77	0.07	3.5

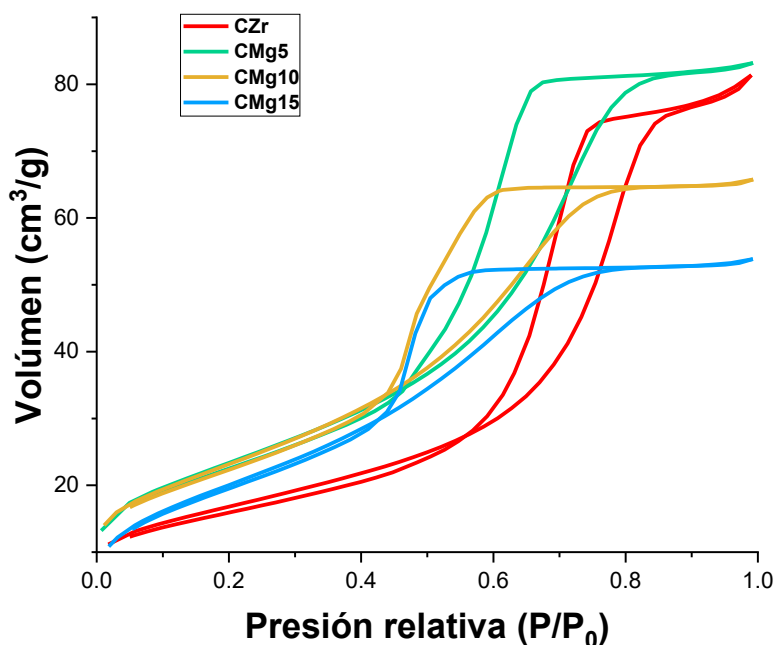


Figura 3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de la serie de catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y óxidos mixtos Zr-Mg.

Las propiedades texturales de los materiales, obtenidas a partir de las isoterma de adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, se resumen en la Tabla 3. El catalizador sin MgO presentó la superficie más baja (SBET) entre los catalizadores estudiados. La incorporación de MgO condujo a un aumento del área superficial, mostrando los catalizadores CMg5 y CMg10 valores de SBET similares ($85\text{ m}^2/\text{g}$), en comparación con el catalizador sin MgO ($60\text{ m}^2/\text{g}$). Sin embargo, a mayores

concentraciones de MgO, se observó una ligera disminución del SBET, con el catalizador CMg15 con un área superficial de 77 m²/g.

El volumen de poros (Vp) permaneció relativamente invariable entre el catalizador sin MgO y el catalizador con menor contenido de MgO (CMg5). Sin embargo, a medida que aumentaba el contenido de MgO, Vp mostraba un descenso significativo, alcanzando su valor más bajo en el catalizador CMg15. Además, el diámetro medio de los poros (Dp) disminuyó gradualmente con el aumento del contenido de MgO, de 6,4 nm en el catalizador CZr a 3,5 nm en el catalizador CMg15, que tenía la mayor concentración de MgO. Es importante señalar que la porosidad en estos materiales procede tanto de los poros formados dentro de las partículas como de la porosidad intrínseca de la estructura cristalina, contribuyendo ambas a la porosidad total. La reducción del tamaño de los poros puede estar relacionada con un aumento del tamaño de los cristales, como demuestran los patrones de difracción de rayos X, lo que conduce a una notable disminución tanto de la porosidad total como del diámetro medio de los poros.

4.1.3 CO₂-TPD

El experimento CO₂-TPD para los catalizadores recién reducidos se realizó para verificar la mejora del contenido de sitio básico debido a la adición de MgO como promotor. En la Figura 4 se presentan los perfiles de CO₂-TPD de los catalizadores. Los perfiles de desorción de CO₂-TPD suelen analizarse en tres intervalos de temperatura. La primera región de desorción, que se produce a bajas temperaturas (100-250 °C), se atribuye a sitios Brønsted débilmente básicos, como los grupos OH superficiales. La segunda región, a temperaturas medias (250-400 °C), corresponde a sitios Lewis básicos de fuerza media. Por último, la tercera etapa de desorción, observada a temperaturas superiores a 400 °C, se asocia a aniones de oxígeno de baja coordinación, que funcionan como sitios básicos fuertes (Qiu *et al.*, 2024).

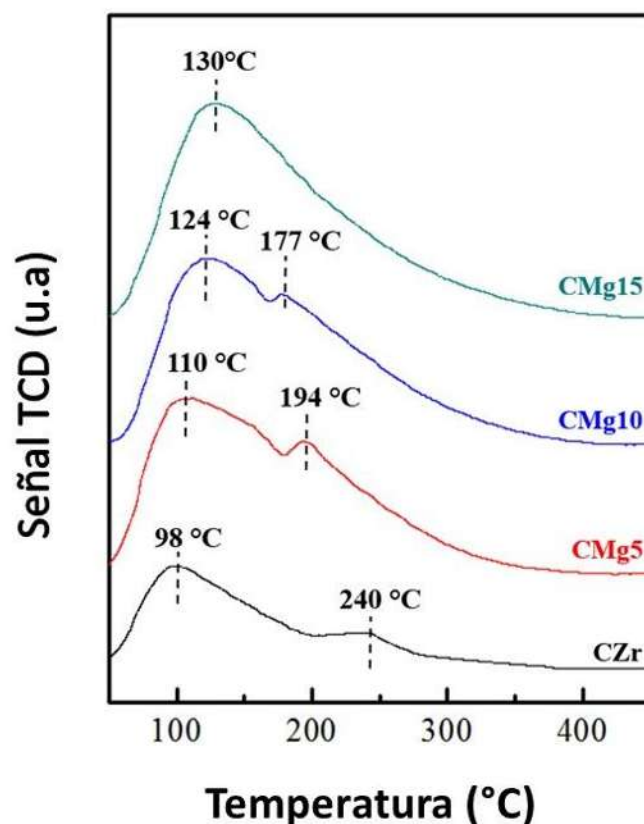


Figura 4. Perfil CO_2 -TPD para los catalizadores de rodio recién reducidos soportados sobre óxidos de ZrO_2 y óxido mixtos de circonio-magnesio.

El catalizador sin MgO (CZr) presenta dos picos de desorción de CO_2 bien definidos a 98°C y 240°C que corresponden, por tanto, respectivamente, a sitios Brønsted débilmente básicos y a sitios Lewis básicos de fuerza media. El primer pico corresponde a sitios Brønsted débilmente básicos, mientras que el segundo, a 240°C , está asociado a sitios Lewis ácido-base de fuerza media. Además, el catalizador CZr mostró la menor intensidad de señal de CO_2 -TPD, lo que indica una capacidad reducida de adsorción de CO_2 en su superficie.

Por el contrario, la incorporación de MgO aumentó significativamente la cantidad de CO_2 desorbido, lo que sugiere que la presencia de este compuesto alcalino mejora la captura de CO_2 en la superficie. Esta mejora puede atribuirse a un aumento de la basicidad de la superficie, resultante de la presencia de especies

de MgO y/o de la formación de vacantes de oxígeno adicionales (análisis DRS UV-Vis), que contribuyen a la adsorción de CO₂. Todos los catalizadores que contienen MgO presentan un pico de desorción de CO₂ amplio e intenso centrado entre 110 y 130 °C. El catalizador sin MgO mostró la temperatura más baja para el pico principal de desorción de CO₂. A medida que aumentaba la carga de MgO, la temperatura de este pico principal de desorción se desplazaba a temperaturas más altas. La temperatura de desorción más alta, 130 °C, se observó en el catalizador con mayor contenido de MgO (CMg15). Esto sugiere que a mayores concentraciones de MgO, la interacción entre las moléculas de CO₂ y la superficie es más fuerte en comparación con los catalizadores con muestra sin MgO. Sin embargo, a medida que aumenta el contenido de MgO, la fuerza de la interacción se debilita ligeramente. Este efecto podría atribuirse a la formación de sitios de basicidad en la superficie promovidos por las especies de MgO.

Además, se observó una señal a temperaturas más altas en los catalizadores CZr, CMg5 y CMg10, que apareció a 240 °C, 194 °C y 177 °C, respectivamente. Estas señales se atribuyen a sitios ácido-base de intensidad media, originados por pares Zr⁴⁺-O²⁻ y Mg⁴⁺-O²⁻ insaturados (Qiu *et al.*, 2024). La intensidad de esta señal disminuyó y se desplazó a temperaturas más bajas con el aumento del contenido de MgO. Notablemente, esta señal no se observó para el catalizador con el mayor contenido de MgO, lo que sugiere que el aumento de la concentración de MgO conduce a la generación de un mayor número de sitios básicos fuertes, mientras que los sitios básicos de fuerza media se convierten en una señal TCD menor. Este efecto puede atribuirse a la cobertura parcial de la superficie de circonia por especies de MgO.

La cantidad de CO₂ desorbido fue aproximadamente 2,2 veces mayor en las muestras que contenían MgO en comparación con la muestra sin MgO. El contenido en álcalis se calculó a partir de los datos de la figura 4. La basicidad total de los yacimientos sigue el orden: CMg15 (112 μmol CO₂ gcat-1) > CMg10 (101 μmol CO₂ gcat-1) > CMg5 (95 μmol CO₂ gcat-1) >> CZr (62 μmol CO₂ gcat-1). Estos resultados indican que la presencia de MgO mejora significativamente la capacidad de

adsorción de CO_2 en comparación con el catalizador sin MgO . Además, aunque no se observan diferencias sustanciales en la cantidad total de CO_2 adsorbido entre los catalizadores que contienen MgO , sí existen variaciones notables en la naturaleza de los sitios básicos presentes en la superficie.

4.1.4 O_2 -TPD

El análisis de O_2 -TPD en los catalizadores recién reducidos se llevó a cabo con el objetivo de verificar el incremento en la capacidad de almacenamiento y la movilidad de oxígeno derivado de la incorporación de MgO como promotor. En la Figura 5 se muestran los perfiles de O_2 -TPD correspondientes a las muestras con distintas concentraciones de MgO .

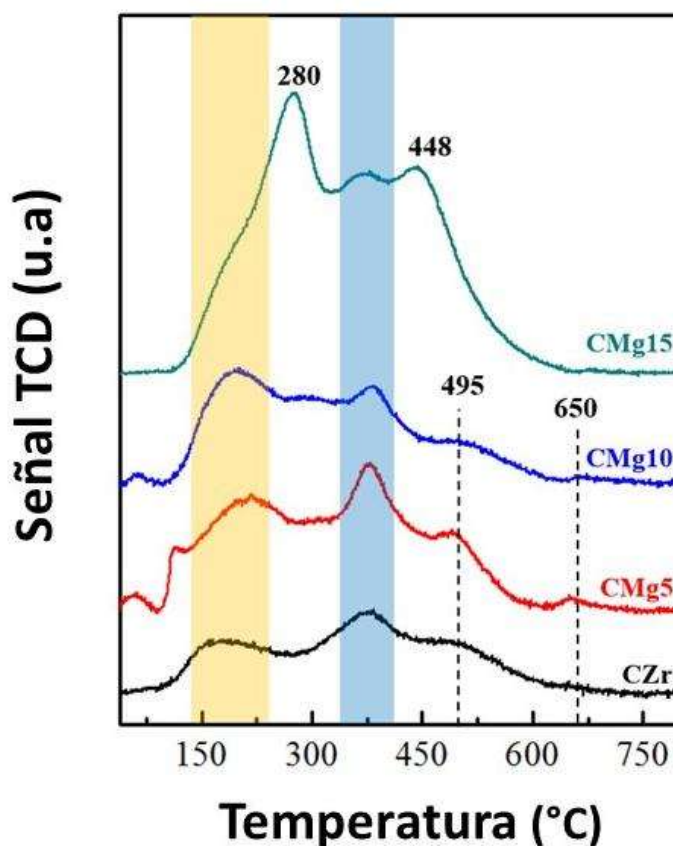


Figura 5. Perfil O_2 -TPD para los catalizadores de rodio recién reducidos soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de circonio-magnesio.

Las señales de desorción observadas por debajo de 110 °C están probablemente asociadas a especies adsorbidas físicamente en la superficie. (Huang *et al.*, 2018). Todos los catalizadores mostraron picos de desorción de O₂ bien definidos en los intervalos de temperatura de 140-235 °C y 345-415 °C. Además, el catalizador CMg15 mostró dos señales distintas de O₂-TPD a 280 °C y 345-415 °C. Sin embargo, el catalizador CMg15 presentaba dos señales O₂-TPD distintas a 280 °C y 448 °C, mientras que los catalizadores CZr, CMg5 y CMg10 mostraban picos de desorción de O₂ de baja intensidad a 495 °C y 650 °C. Los picos observados a 140-235 °C pueden atribuirse a la desorción de O₂ adsorbido molecularmente, posiblemente asociado a especies de O₂ y O₂⁻ adsorbidas químicamente (Li *et al.*, 2011; Huang *et al.*, 2018), que aumenta a medida que aumenta el contenido de MgO.

Los picos en el intervalo de 345-415 °C se deben probablemente a la desorción de oxígeno adsorbido químicamente a partir de vacantes de oxígeno (O⁻) u oxígeno de red superficial débilmente ligado (O₂⁻) (Huang *et al.*, 2018; Huang *et al.*, 2015). Por último, la señal de alta intensidad de O₂-TPD a 280 °C observada en el catalizador CMg15 podría estar asociada a la desorción de O₂ adsorbido y a especies de O₂⁻ con interacciones más fuertes (Liang *et al.*, 2013). El pico de desorción de O₂ a 448 °C en esta misma muestra se debe probablemente a especies de oxígeno adsorbidas más fuertemente en las vacantes de oxígeno (Liang *et al.*, 2013). De forma similar, la señal de desorción de O₂ de baja intensidad a 495 °C observada en los catalizadores CZr, CMg5 y CMg10 puede corresponder a especies de oxígeno adsorbidas químicamente con una mayor fuerza de adsorción en las vacantes de oxígeno. Por último, la señal de alta temperatura observada a 650 °C podría estar asociada al oxígeno de red, que requiere más energía para su eliminación (Huang *et al.*, 2018).

La incorporación de MgO aumentó significativamente la cantidad de O₂ adsorbido en la superficie del catalizador, observándose el aumento más pronunciado en el catalizador con mayor contenido de MgO. Estos resultados indican que la adición de MgO no sólo facilita la interacción de las moléculas de CO₂

con la superficie, sino que también promueve la formación de vacantes de oxígeno. Este efecto se ve reforzado por la presencia de picos de desorción a temperaturas más elevadas, especialmente en el catalizador con mayor contenido de MgO.

4.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

La figura 6 presenta los espectros de reflectancia difusa UV-vis de cada catalizador reducido tras restar el correspondiente espectro del soporte.

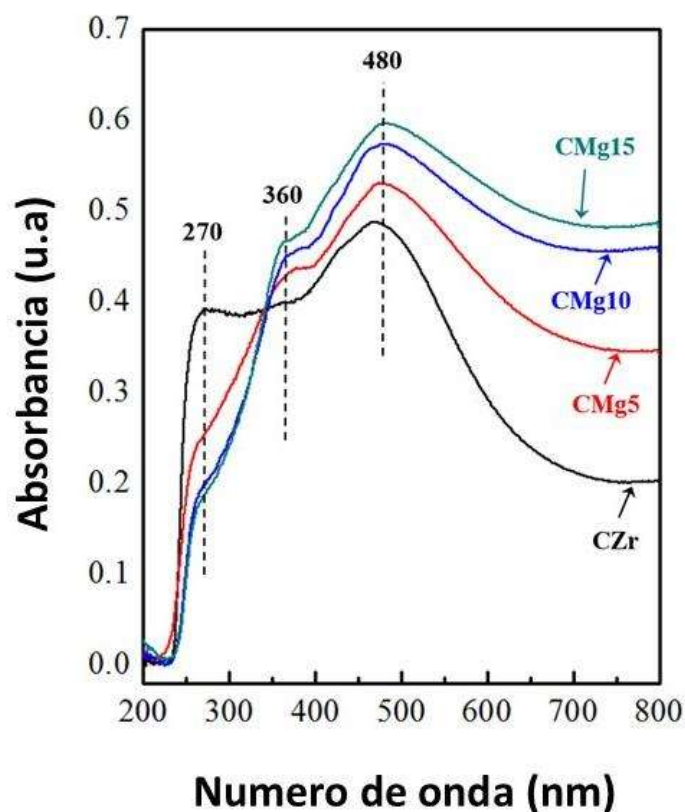


Figura 6. Espectros DRS UV-vis de los catalizadores de rodio reducido soportados sobre óxidos de ZrO_2 y óxidos mixtos circonio-magnesio. El espectro electrónico de cada catalizador se obtuvo tras restar el espectro del soporte correspondiente.

Todas las muestras muestran dos bandas de absorción bien definidas centradas en 270 y 480 nm. También se detectó una banda de absorción adicional en torno a 360 nm en los catalizadores que contienen MgO. La banda de absorción de alta energía a 270 nm puede atribuirse a una transición de transferencia de carga

de ligando a metal ($O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$) (Xu *et al.*, 2021; Davar *et al.*, 2016). Esta banda de absorción está fuertemente influenciada por defectos estructurales, como las vacantes superficiales de oxígeno (Lin & Liang, 2016). La mayor intensidad de esta banda se observó en el catalizador sin MgO (CZr). Tras la incorporación de MgO, se registró una notable disminución de la intensidad de esta banda, con una reducción progresiva a medida que aumentaba el contenido en MgO, alcanzando su intensidad más baja en el catalizador con una relación atómica Mg:Zr de 85:15 (CMg15). Sin embargo, la diferencia de intensidad entre los catalizadores CMg10 y CMg15 fue mínima. La disminución en la intensidad de la banda de absorción a 270 nm puede indicar una reducción en la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$, lo que sugiere una menor concentración de especies de oxígeno susceptibles a esta transición.

Esto coincide con los hallazgos de Morinaga *et al.* en 1983, que demostraron que la transición $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ está influida por la estructura cristalográfica. Su estudio informó de una disminución de la distancia de enlace Zr-O en la estructura cúbica de ZrO_2 , acompañada de una mayor concentración de defectos estructurales en comparación con otras fases de ZrO_2 . Esta reducción en la longitud del enlace aumenta el carácter iónico del enlace Zr-O, lo que a su vez afecta a sus transiciones electrónicas.

La fase cúbica del ZrO_2 es térmicamente estable a altas temperaturas ($>2300^\circ C$), lo que dificulta su formación a temperaturas más bajas. Sin embargo, estudios previos han sintetizado con éxito esta fase dopando con itrio (Faber *et al.*, 1978), lo que genera una alta concentración de vacantes de oxígeno, dando lugar a la formación de circonita cúbica estabilizada con itrio. De forma similar, la adición de MgO facilita la estabilización de la fase cúbica de ZrO_2 al inducir la formación de aniones vacantes para mantener la neutralidad de la carga, mejorando así la estabilidad electrónica de la estructura cúbica de ZrO_2 (Morinaga *et al.*, 1983; Faber *et al.*, 1978). Por lo tanto, es razonable esperar un mayor número de vacantes de oxígeno en las muestras dopadas con MgO, contribuyendo aún más a la estabilización de la fase.

En cuanto a la banda de absorción a 360 nm, Yi *et al.* en el 2021 informaron de una característica de absorción en el intervalo de 250-430 nm, centrada alrededor de 360 nm, que se atribuyó a defectos superficiales en la estructura del ZrO_2 (Morinaga *et al.*, 1983; Faber *et al.*, 1978). Por lo tanto, la aparición de la banda de 360 nm en las muestras que contienen MgO puede atribuirse a la formación de sitios de vacantes de oxígeno con cuatro electrones (sitios de defectos F_2) y tres electrones (centros de defectos F_2^+) (Li *et al.*, 2020). La intensidad de esta banda aumentó con un mayor contenido de MgO, lo que indica que la incorporación de MgO potenció la formación de vacantes de oxígeno.

La banda a 480 nm puede atribuirse a transiciones d-d de iones Rh^{3+} en coordinación octaédrica en la superficie o a pequeñas partículas de óxido de Rh que interactúan fuertemente con el soporte (Kunciewicz & Ohtani, 2016). La intensidad creciente de esta banda con el aumento del contenido de MgO sugiere una mayor dispersión y/o una interacción más fuerte de las especies de Rh en la superficie, probablemente promovida por la incorporación de MgO.

4.1.6 H_2 -TPR

Se realizó un análisis H_2 -TPR para evaluar la influencia del MgO en la interacción entre el rodio y la superficie del catalizador. La Figura 7 presenta los perfiles de H_2 -TPR de catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de ZrO_2 -MgO, tras la reducción hasta 600 °C.

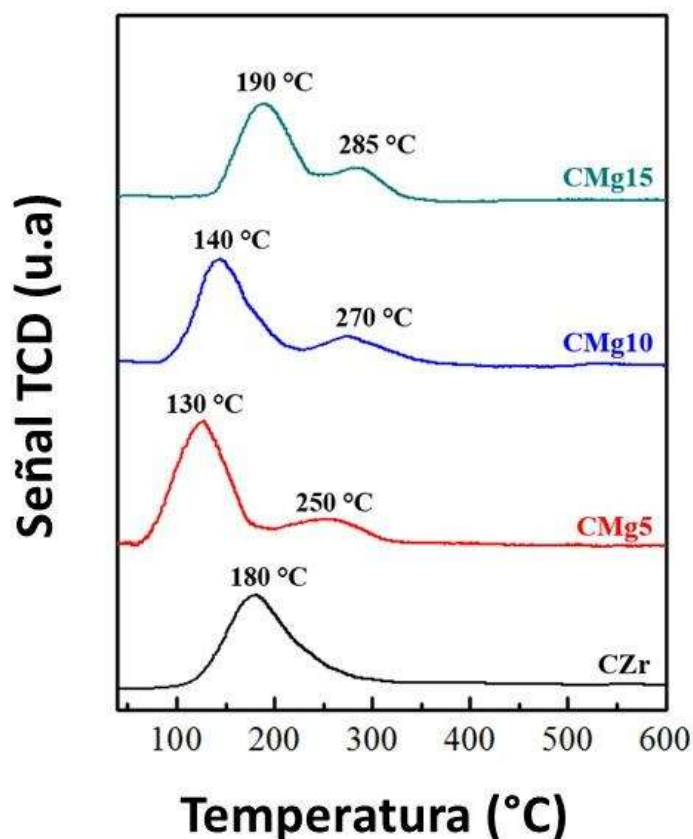


Figura 7. Perfiles H₂-TPR de los catalizadores de rodio soportados sobre óxidos de ZrO₂ y óxidos mixtos circonio-magnesio.

El catalizador sin MgO (CZr) muestra un único pico de reducción a 180°C, atribuido a la reducción de especies de Rh³⁺ que interactúan débilmente con la superficie de ZrO₂ (Chen *et al.*, 2021). Este pico de reducción se desplaza a temperaturas más bajas en catalizadores con contenido de MgO de bajo a moderado, apareciendo a 130°C en CMg5 y a 140°C en CMg10. Sin embargo, a mayor contenido de MgO, este pico de reducción se desplaza a 190°C, lo que indica una mayor temperatura de reducción en comparación con el catalizador sin MgO (Chen *et al.*, 2021; Cervantes *et al.*, 2019). Estos resultados sugieren que a bajo contenido de MgO, la mayoría de las especies de rodio son más fácilmente reducibles, incluso en el catalizador con contenido intermedio de MgO (CMg10).

Además, los catalizadores con contenido en MgO presentan un pico de reducción secundario de menor intensidad a temperaturas más altas y que se desplaza progresivamente hacia valores más altos (250 °C para CMg5, 270 °C para CMg10 y 285 °C para CMg15). Este pico está probablemente asociado a la reducción de especies de Rh que interaccionan más fuertemente con la superficie de ZrO₂, posiblemente debido a la formación de vacantes de oxígeno inducidas por la incorporación de MgO (Chen *et al.*, 2021; Cervantes *et al.*, 2019). Esto se ve apoyado por la banda de absorción observada a 480 nm en los espectros DRS UV-Vis, cuya intensidad aumenta con un mayor contenido de MgO.

Estas vacantes podrían contribuir a la estabilización de las especies de rodio en la superficie de ZrO₂, haciéndolas más resistentes a la reducción (Cervantes *et al.*, 2019; Weng *et al.*, 2006). Los perfiles H₂-TPR indican, por tanto, que la incorporación de MgO mejora la reducibilidad de las especies de Rh. Sin embargo, también promueve la formación de una fracción menor de especies de rodio que presentan interacciones más fuertes con la superficie.

4.1.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para evaluar la dispersión del tamaño de las partículas de rodio y la distribución de los distintos metales en los catalizadores sintetizados, se realizaron imágenes STEM y mapeo químico. La Figura 8 muestra imágenes TEM representativas de catalizadores de rodio soportados sobre óxidos mixtos de ZrO₂ y ZrO₂-MgO. Además, cada imagen incluye un gráfico que muestra la distribución estadística del tamaño de las partículas junto con el tamaño medio de las partículas.

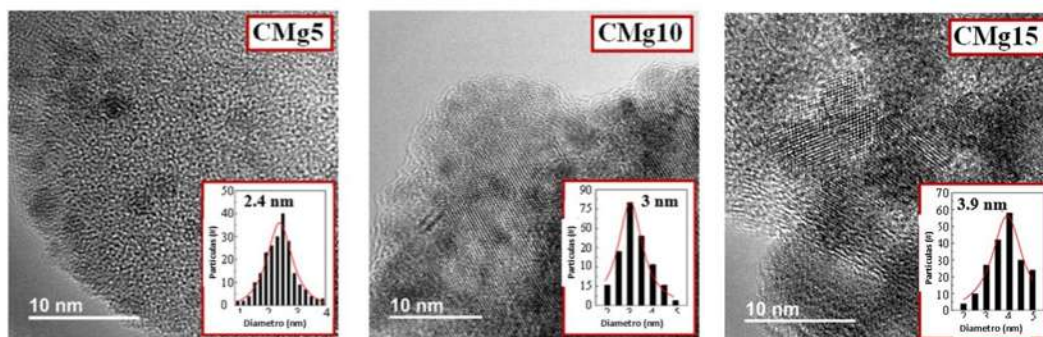


Figura 8. Imágenes TEM representativas de catalizadores de rodio soportados sobre óxidos mixtos de ZrO_2 y circonio-magnesio. Cada imagen incluye un gráfico que muestra la distribución estadística del tamaño de las partículas junto con el tamaño medio de las partículas.

El catalizador CZrMg5 presenta el tamaño medio de partícula más pequeño, centrado en 2,4 nm, con una distribución estrecha, lo que indica la existencia de nanopartículas de Rh bien dispersas. A medida que aumenta el contenido de MgO, el catalizador CZrMg10 muestra un ligero aumento del tamaño medio de partícula, centrado en 3,0 nm, mientras que el catalizador CZrMg15, con el mayor contenido de MgO, muestra el mayor tamaño medio de partícula de 3,9 nm con una distribución más amplia, mostrando un efecto significativo de la adición de MgO sobre el tamaño de partícula de Rh.

4.1.8 Microscopia electrónica de transmisión por barrido (STEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La figura 8 muestra imágenes STEM representativas junto con el mapeo elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para los catalizadores CZrMg5 (a) y CZrMg15 (b).

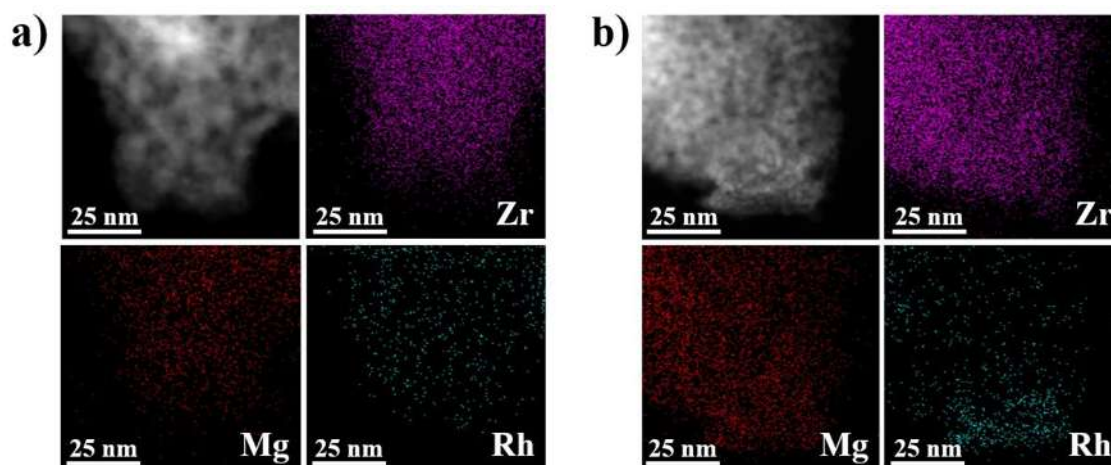


Figura 8. Imágenes STEM representativas y cartografía elemental mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para los catalizadores CMg5 (a) y CMg15 (b).

Las imágenes proporcionan información sobre la distribución elemental de Zr, Mg y Rh en la superficie de los catalizadores. El magnesio (señal roja) aparece bien distribuido en ambos catalizadores, lo que indica una dispersión uniforme de MgO en toda la superficie de soporte. Como era de esperar, la densidad de especies de óxido de magnesio (indicada por la intensidad de la cartografía del magnesio) es significativamente mayor en el catalizador CZrMg15 debido a su mayor contenido en Mg (Figura 7b). Las especies de Rh (señal azul cian) también presentan una buena dispersión tanto en el catalizador CZrMg5 como en el CZrMg15. Sin embargo, también pueden observarse zonas con mayor densidad de rodio en la superficie del catalizador CZrMg15 (Figura 7b), lo que sugiere una posible aglomeración de partículas de Rh. Esta observación concuerda con el análisis del tamaño de las partículas mediante TEM (Figura 6c), que mostró un aumento del tamaño de las partículas de Rh con una mayor concentración de MgO.

Puede deducirse que la incorporación de MgO afecta significativamente a la dispersión de las especies de Rh. A bajas concentraciones de MgO, la dispersión de Rh es mayor, lo que conduce a la formación de partículas más pequeñas (2,4 nm). Por el contrario, a mayor contenido de MgO (CZrMg15), se observa una mayor tendencia a la agregación de las partículas de Rh, lo que indica un desplazamiento hacia tamaños de partícula mayores.

4.1.9 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Se realizó un análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) para determinar los estados químicos superficiales y las relaciones atómicas superficiales Rh/Zr y Mg/Zr en catalizadores de rodio reducidos soportados sobre óxidos mixtos de ZrO_2 y Zr-Mg. En la Figura 9 se presentan los espectros de nivel de núcleo Rh 3d obtenidos mediante XPS para los catalizadores reducidos, mientras que en la Tabla 4 se resumen las energías de enlace de los niveles de núcleo Mg 2p y Rh 3d_{5/2}, junto con las relaciones atómicas superficiales correspondientes.

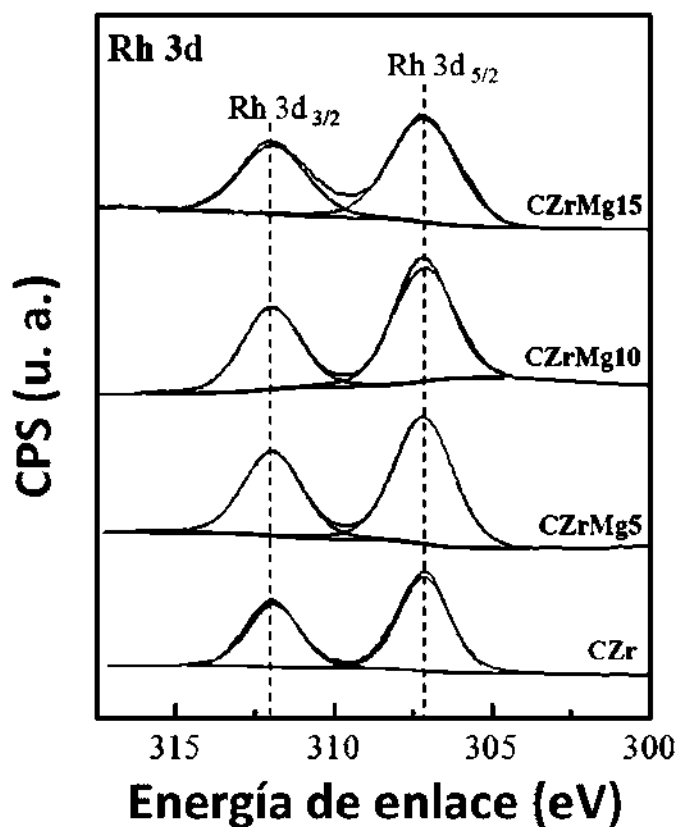


Figura 9. Señal XPS Rh 3d para la reducción de los catalizadores de rodio soportados en ZrO_2 y óxidos mixtos de circonio-magnesio.

Tabla 4. Energías de enlace (eV) de los niveles centrales y relaciones atómicas superficiales para los catalizadores de rodio reducido soportados sobre óxidos de ZrO₂ y óxidos mixtos circonio-magnesio.

Muestra	Mg 2p	Rh 3d _{5/2}	Superficie atómica	
	Mg ²⁺ -O	Rh ⁰	Mg/Zr	Rh/Zr (x10 ⁻³)
CZr	49.7	307.2	-	6.34
CMg5	49.7	307.2	0.013	7.21
CMg10	49.6	307.2	0.032	6.73
CMg15	49.5	307.2	0.047	5.82

La señal Mg 2p, observada en 49.6 ± 0.1 eV, se atribuye a especies Mg²⁺ en estado oxidado, consistente con la presencia de la fase MgO (Huang *et al.*, 2011; Valente *et al.*, 2010). Las energías de enlace de los niveles de electrones del núcleo Rh 3d_{5/2} en las muestras calcinadas se centran en 307,2 eV, característico de la presencia de especies metálicas Rh⁰ (Zheng *et al.*, 2024).

Como se muestra en la Tabla 4, la relación atómica superficial Mg/Zr aumenta con la carga de magnesio. En concreto, la relación sigue la tendencia CMg5 (0,013) < CMg10 (0,032) < CMg15 (0,047), lo que indica un enriquecimiento progresivo de especies de Mg en la superficie del catalizador a medida que aumenta el contenido de MgO.

El catalizador CMg5 mostró la mayor cantidad de especies de rodio expuestas en superficie entre los catalizadores reducidos, como indica la relación Rh/Zr de $7,21 \times 10^{-3}$. La relación Rh/Zr disminuye ligeramente a medida que aumenta el contenido de magnesio. Puede concluirse que a bajas cargas de magnesio aumenta la exposición superficial de las especies de rodio, mientras que a mayores contenidos de magnesio se observa una ligera disminución de la dispersión de las especies de Rh.

4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) en condiciones de reacción

Para comprender cómo afecta la incorporación de MgO al Rh/ZrO₂ a la actividad catalítica, analizamos las especies superficiales formadas durante el proceso catalítico mediante análisis FTIR en condiciones de reacción.

4.2.1 Catalizador CZr sin MgO

La Figura 10 presenta los espectros infrarrojos obtenidos a temperaturas crecientes bajo una mezcla reactiva (3% CO₂, 12% H₂, 85% N₂, vol/vol) que pasa a través de la celda/reactor FTIR cargado con el catalizador de Rh soportado por ZrO₂ sin MgO.

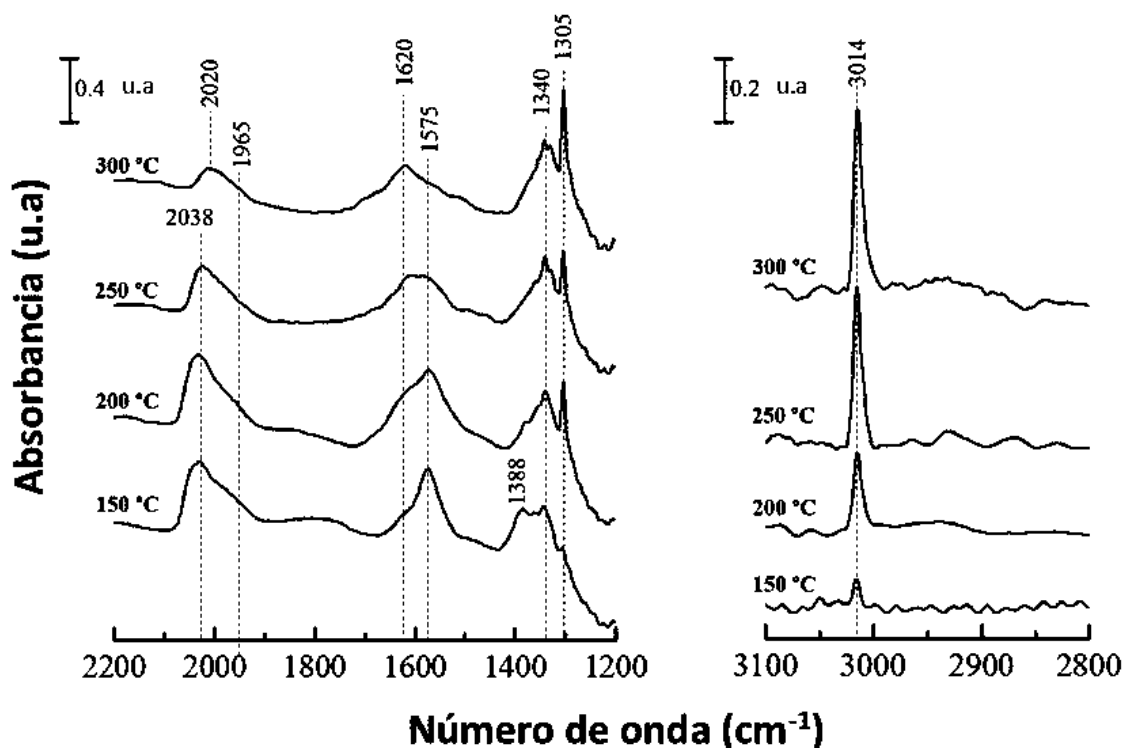


Figura 10. Caracterización FTIR del catalizador CZr reducido sin MgO en condiciones de reacción (mezcla gaseosa de 3% CO₂/ 12% H₂/ 85% N₂ vol/vol) a temperatura creciente.

Al introducir la mezcla reactiva a 150 °C, aparecieron varias señales nuevas en el espectro IR. Específicamente, se observaron bandas a 1575 cm⁻¹ y 1388 cm⁻¹, correspondientes a los modos de vibración $\nu_{\text{as}(\text{COO})}$ y $(\nu_{\text{s}(\text{COO})} + \delta_{\text{CH}})$ de especies de formiato unidas a sitios Zr⁴⁺ en una configuración bidentada (Mendoza *et al.*, 2022; Ma *et al.*, 2005).

Además, se detectó una banda intensa en 2038 cm⁻¹, junto con un hombro en 1965 cm⁻¹ (figura 10). Estas características espectrales corresponden a los modos de vibración de estiramiento de CO (ν_{CO}) del CO adsorbido en Rh⁰, en configuraciones lineales (Rh⁰-CO) y con enlace ((Rh⁰)₂-CO). Ambas especies se han descrito previamente en reacciones de hidrogenación de CO₂ (Gómez-Flores *et al.*, 2024; Solís-García *et al.*, 2022). La formación de especies de formiato probablemente se origina a partir de carbonatos intermedios, mientras que la aparición de carbonilos de rodio puede ser el resultado del CO producido a través de la disociación de CO₂ (Solís-García *et al.*, 2022).

Se observaron dos bandas de absorción débiles en 3016 cm⁻¹ y 1305 cm⁻¹, correspondientes a los modos de vibración $\nu_{\text{(-CH)}}$ y $\delta_{\text{(-CH)}}$ del metano en fase gaseosa, respectivamente. La presencia de estas bandas se correlaciona con el intervalo de temperaturas en el que se detectó la formación de metano en los ensayos catalíticos. Además, apareció un hombro a 1620 cm⁻¹ en los espectros FTIR, que puede asignarse al modo de vibración $\nu_{\text{a}(\text{CO}_2)}$ de las especies de carbonato bidentado formadas en la fase monoclinica del ZrO₂ (Chen *et al.*, 2021; Cervantes *et al.*, 2019).

Al aumentar la temperatura, se observaron cambios significativos en los espectros FTIR, como se muestra en la Figura 10. Las bandas correspondientes a los carbonilos de rodio (2038 y 1965 cm⁻¹) y a las especies de formiato (1575 y 1388 cm⁻¹) primero se intensificaron, alcanzando su máxima intensidad a 200 °C. Por encima de esta temperatura, estas señales disminuyeron gradualmente con el calentamiento. Al mismo tiempo, la intensidad de las bandas asociadas al metano (3016 y 1305 cm⁻¹) aumenta notablemente de acuerdo con los niveles de actividad catalítica esperados para la muestra de Rh/ZrO₂ en este intervalo de temperaturas.

El comportamiento descrito anteriormente podría indicar que la metanación de CO_2 se lleva a cabo probablemente a través de dos vías distintas: una que implica la hidrogenación de carbonilos ligados al Rh, y la otra que implica la hidrogenación de especies de formiato ligadas al ZrO_2 . La banda a 1620 cm^{-1} , atribuida a especies de carbonatos bidentados sobre ZrO_2 monoclinica, muestra un aumento de intensidad hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ mientras que disminuye a temperaturas más altas (Solís-García *et al.*, 2022). Esto sugiere que estas especies pueden transformarse en otras especies superficiales, posiblemente hidrogenándose a formiato en la superficie del ZrO_2 .

Durante el experimento, se observó un desplazamiento hacia números de onda más bajos de la banda $\text{Rh}^0\text{-CO}$ de 2038 cm^{-1} a 2020 cm^{-1} cuando se aumentó la temperatura de reacción a $300\text{ }^\circ\text{C}$. Según lo reportado por Solís-García *et al.*, 2017 este desplazamiento puede atribuirse a una disminución de la cobertura de adsorción de CO en las partículas metálicas. Además, al principio del experimento ($150\text{ }^\circ\text{C}$), se detectó una banda a 1340 cm^{-1} , correspondiente a la vibración $\nu_{\text{a}(\text{CO}_3)}$ de especies de carbonato monodentadas sobre ZrO_2 . Esta banda aumentó en intensidad con el aumento de la temperatura, lo que sugiere que estas especies se acumulan en la superficie del catalizador en lugar de participar en la formación de CH_4 .

4.2.2 Catalizador CMg5

La figura 11 presenta los resultados FTIR en condiciones de reacción para el catalizador CMg5.

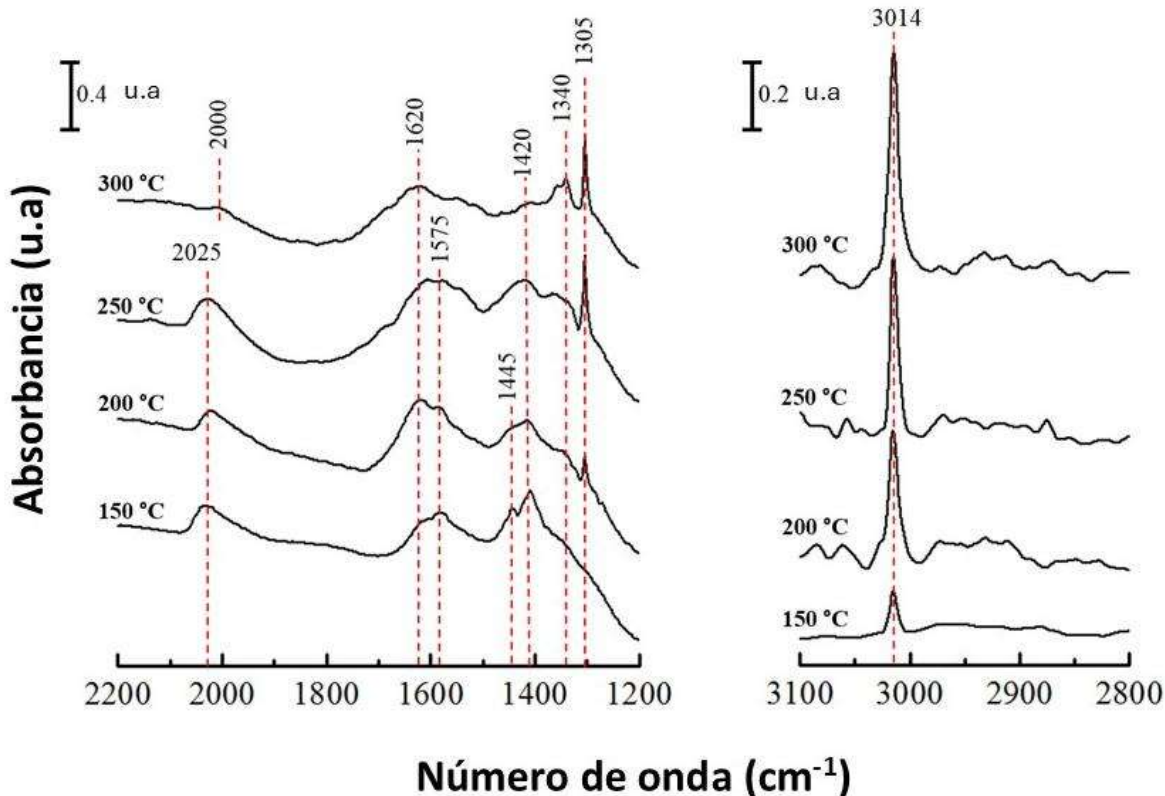


Figura 11. Caracterización FTIR del catalizador CMg5 reducido en condiciones de reacción (mezcla gaseosa de 3% CO₂/ 12% H₂/ 85% N₂ vol/vol) a temperatura creciente.

Pueden observarse diferencias notables entre los espectros FTIR de CMg5 (Figura 11) y CZr (Figura 10), a pesar de que ambos catalizadores se evaluaron en las mismas condiciones de reacción. A 150 °C, aparecen múltiples bandas en el espectro IR, lo que indica la presencia de varias especies superficiales. La banda a 1445 cm⁻¹ se asigna a la vibración $\nu_{s(\text{CO}_3)}$ de especies de carbonato polidentadas sobre ZrO₂ (Tiffany *et al.*, 2016; Pokrovski & Bell, 2001), mientras que la señal a 1420 cm⁻¹ corresponde al modo de vibración $\nu_{s(\text{CO}_3)}$ de especies de carbonato monodentadas sobre MgO (Bekhti *et al.*, 2021; Philip & Fujimoto, 1992). Además, la banda a 2025 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento del enlace C-O en

carbonilos de rodio. La presencia de especies de formiato sobre ZrO_2 se confirma por las bandas a 1575 cm^{-1} (ν_{CO_2}) y un hombro a 1367 cm^{-1} (ν_{CO_2}), que se acentúan al aumentar la temperatura.

En particular, apareció una señal a 1620 cm^{-1} , que puede asignarse a la vibración ν_{CO_2} de las especies de formiato sobre MgO (Borchert *et al.*, 2007). Esto sugiere que se pueden formar dos tipos distintos de especies de formiato en muestras que contienen MgO. Como se ha mencionado anteriormente, la formación de carbonilos de rodio puede atribuirse a la adsorción de CO en sitios metálicos de Rh, originada por la disociación de CO_2 . Por el contrario, la formación de especies de formiato está asociada a la generación de carbonatos como intermediarios (Solís-García *et al.*, 2022).

En la región de estiramiento C-H, se observó una banda a 3014 cm^{-1} , asignada al metano (ν_{CH_4}) (Figura 11). La presencia de esta señal coincide con la temperatura de generación de metano observada en las pruebas catalíticas. Al aumentar la temperatura, se observaron cambios significativos en los espectros FTIR del catalizador CMg5 (Figura 11). En particular, las bandas asociadas a especies de formiato tanto en ZrO_2 como en MgO, así como las correspondientes a carbonilos de rodio, se intensificaron, alcanzando su máxima intensidad entre 200 y $250\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 11). Este comportamiento sugiere que entre 150 y $200\text{ }^\circ\text{C}$, las especies de formiato y carbonilos de rodio se acumulan en la superficie del catalizador. Por encima de $250\text{ }^\circ\text{C}$, estas bandas disminuyen significativamente, mientras que la banda de metano aumenta en intensidad, acompañada de la aparición de una banda complementaria de CH_4 a 1305 cm^{-1} (δ_{CH_4}). Esta evolución dinámica indica que tanto los carbonilos de rodio (o desorbidos como CO) como las especies de formiato (en MgO y ZrO_2) pueden desempeñar un papel en la formación de metano.

Las bandas asociadas a las especies de carbonato en ZrO_2 (1445 cm^{-1} , polidentado) y MgO (1420 cm^{-1} , monodentado) aumentaron en intensidad hasta $250\text{ }^\circ\text{C}$, antes de disminuir a temperaturas más altas. Esto sugiere que estas especies pueden desempeñar un papel en el proceso catalítico, sirviendo potencialmente

como intermediarios adsorbidos de CO₂ que actúan como precursores de las especies de formiato. Además, la banda a 1340 cm⁻¹, atribuida a especies de carbonato monodentadas (Solís-García *et al.*, 2017), aumentó con la temperatura, lo que sugiere que estas especies actúan principalmente como especies espectadoras, de forma similar al caso observado en el catalizador sin MgO. Por último, cabe destacar que la intensidad de las bandas de carbonilo de rodio en el catalizador CMg5 fue menor en comparación con la muestra de CZr sin MgO (Figuras 10 y 11).

4.2.3 Región IR correspondiente al Rh⁰-CO

Cabe destacar que la intensidad de las bandas de carbonilo de rodio en el catalizador CMg5 fue menor en comparación con la muestra de CZr (Figuras 10 y 11). La figura 12 presenta la región IR correspondiente al Rh⁰-CO a 250 °C en condiciones de reacción, donde se observó la mayor concentración de especies carbonilo en el catalizador sin MgO (CZr).

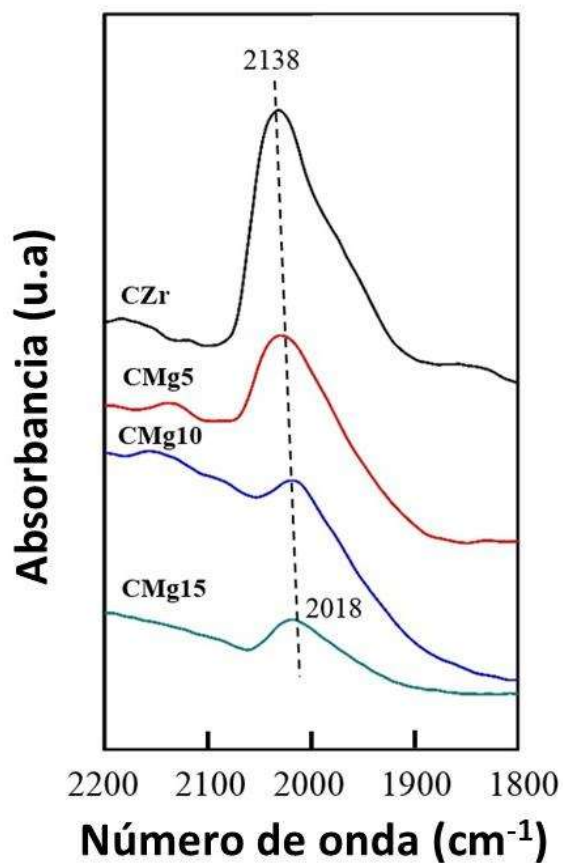


Figura 12. Región IR correspondiente a la vibración de estiramiento C-O de los carbonilos de Rh^0 , obtenida a partir de la caracterización FTIR de catalizadores reducidos en condiciones de reacción (3% CO_2 , 12% H_2 , 85% N_2 , vol/vol) a 250 °C.

Como se muestra en la Figura 12, surge una clara tendencia en la que la incorporación de MgO conduce a una disminución de la intensidad de las bandas de $\text{Rh}^0\text{-CO}$. Esto indica que el MgO no sólo altera la fase cristalina de la circonia, sino que también reduce la formación de especies de CO en los sitios de Rh^0 , posiblemente debido a que el óxido de magnesio inhibe parcialmente la disociación de CO_2 en los sitios de rodio, impidiendo su bloqueo por las especies de CO (CO_{ads}) y oxígeno (O_{ads}) adsorbidas. Este efecto incrementa la disociación de H_2 en los sitios de Rh^0 , favoreciendo así la formación de metano a través de la hidrogenación de especies de formiato.

Además, la Figura 12 muestra que la banda FTIR correspondiente a la especie $\text{Rh}^0\text{-CO}$ se desplaza hacia números de onda más bajos en los catalizadores

que contienen MgO, observándose la frecuencia más baja en 2018 cm^{-1} para el catalizador con mayor contenido de MgO (CMg15). Este desplazamiento se atribuye a los efectos electrónicos ejercidos por el soporte sobre las partículas de Rh, lo que indica interacciones Rh-CO más fuertes a medida que aumenta el contenido de MgO. La mayor interacción sugiere que las moléculas de CO están más fuertemente unidas a los sitios Rh, lo que potencialmente conduce a un bloqueo del sitio. Como resultado, la disponibilidad de sitios activos de Rh para una mayor hidrogenación del CO_2 se ve reducida, lo que podría explicar la menor formación de CO observada en catalizadores con mayor carga de MgO.

4.3 Actividad catalítica

Los catalizadores de rodio soportados sobre ZrO_2 y sobre óxidos mixtos de ZrO_2 -MgO se probaron en la reacción de hidrogenación de CO_2 en un reactor de lecho empacado de flujo continuo. La Figura 13 muestra la conversión de CO_2 y la selectividad de CO en función de la temperatura. En el intervalo de temperaturas estudiado, todos los catalizadores mostraron actividad en la hidrogenación de CO_2 , produciendo predominantemente CH_4 . Como se preveía, el aumento de la temperatura de reacción condujo a mayores porcentajes de conversión de CO_2 (Figura 13a).

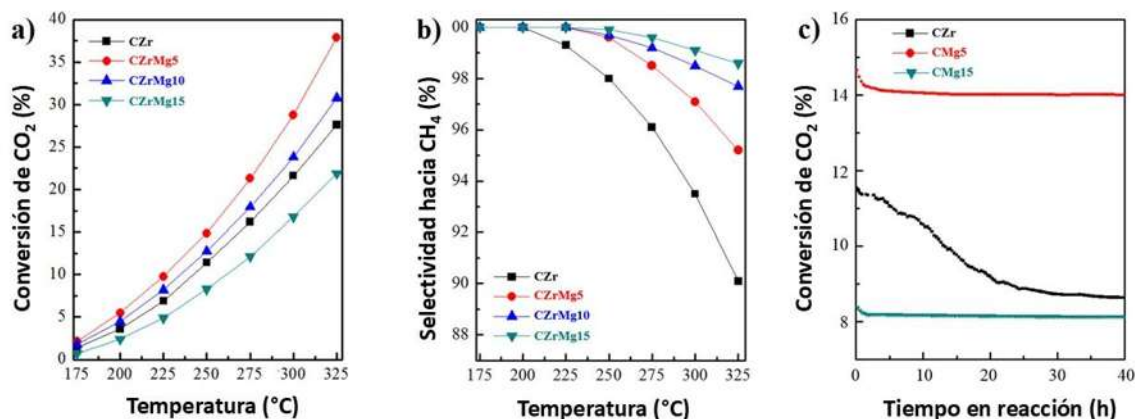


Figura 13. Conversión de CO₂ (a) y selectividad hacia CO (b) sobre catalizadores de rodio soportados sobre ZrO₂ y sobre óxidos mixtos de ZrO₂-MgO. Se realizaron pruebas de estabilidad catalítica para los catalizadores CZr, CMg5 y CMg15 en condiciones de flujo continuo a 250 °C durante 40 horas (c). Los catalizadores se redujeron in situ a 300°C durante 1 hora bajo un flujo de H₂ de 40 mL/min. La velocidad espacial horaria del gas (GHSV) se fijó en 30.000 h⁻¹, manteniendo una relación molar 1:4 CO₂:H₂.

El catalizador CZr sin MgO mostró una conversión inicial de CO₂ del 1,4% a 175 °C, alcanzando un máximo del 27,6% a 325 °C. La introducción de una pequeña cantidad de magnesio mejoró notablemente la conversión de CO₂; el catalizador CMg5 obtuvo la mayor conversión en todo el intervalo de temperaturas, alcanzando un 37,8% de conversión de CO₂ a 325 °C. Sin embargo, a mayor contenido de magnesio se obtuvo una menor conversión de CO₂. El catalizador CMg15 mostró la conversión más baja, con un máximo del 21,9% a 325 °C.

Todos los catalizadores produjeron principalmente metano. El experimento de la selectividad CH₄-CO (Figura 13b) reveló que el catalizador CZr sin MgO tenía la selectividad para CH₄ más baja, especialmente a temperaturas elevadas, alcanzando el 90,1% a 325 °C. Esto indica la formación de un 9,9% de CO, lo que indica una reacción de desplazamiento inverso agua-gas (RWGS) más pronunciada en esta muestra a temperaturas más elevadas. La incorporación de óxido de magnesio redujo significativamente el aumento de la selectividad de CH₄-CO. En particular, el catalizador CMg15, con el mayor contenido de MgO, mostró una selectividad hacia CH₄ notablemente mayor, del 98,3 % a 325 °C. Estos resultados

sugieren que la incorporación de magnesio en el catalizador suprime la reacción RWGS, favoreciendo la formación de metano a través de la hidrogenación directa de CO_2 . A medida que disminuía el contenido de MgO , disminuía la selectividad de CH_4 . Esta tendencia se atribuye no sólo a una menor basicidad superficial, sino también a la mayor formación de especies de carbonilo de rodio en las muestras con menor carga de MgO . Esta observación sugiere que la formación de CO se produce a través de la reacción de desplazamiento inverso de agua-gas (RWGS), en la que las especies de Rh^0 -carbonilo actúan como intermediarios.

Estos resultados indican que un bajo contenido en MgO mejora la actividad catalítica en la conversión de CO_2 . La disminución observada en la selectividad de CO con el aumento del contenido de MgO sugiere que la incorporación de MgO suprime la reacción RWGS, probablemente favoreciendo la vía de reacción asociativa a través de especies de formiato sobre la disociación de CO_2 promoviendo de esta manera la metanación.

Para evaluar el efecto del MgO en la estabilidad catalítica, se realizaron ensayos a largo plazo para los catalizadores CZr , CMg5 y CMg15 a 250°C durante 48 horas (Figura 13c). El catalizador sin MgO (CZr) mostró una pérdida de actividad del 25% durante las primeras 20 horas de reacción, tras las cuales se estabilizó, manteniendo una conversión de CO_2 del 8,7% durante el resto de la prueba. Por el contrario, los catalizadores modificados con MgO mostraron una estabilidad significativamente mayor. El catalizador CMg5 sólo mostró una pérdida de actividad del 4,1%, mientras que el catalizador CMg15 , con el mayor contenido de MgO , exhibió una disminución aún menor (pérdida de actividad del 2,5%).

Como se muestra en la Figura 13c, todos los catalizadores alcanzaron un estado estacionario al cabo de aproximadamente 25 horas. En este punto, se comparó la selectividad de CO con los valores iniciales para evaluar no sólo la estabilidad de la conversión, sino también las tendencias de la selectividad. El catalizador CZr mostró un aumento de la selectividad para el CO del 2% al 4,8% al cabo de 25 horas, lo que indica una mayor formación de subproductos no

deseables. Por el contrario, los catalizadores con MgO mantuvieron casi constante la selectividad de CO, con valores del 0,4% para CMg5 y del 0,1% para CMg15.

Estos resultados indican que la incorporación de MgO mejora tanto la estabilidad catalítica como la selectividad hacia el metano, suprimiendo eficazmente la formación de CO. Los efectos estabilizadores y selectivos del MgO se acentúan con el aumento del contenido de MgO en el soporte.

5. Conclusiones

En este estudio, se sintetizaron soportes de ZrO_2 modificados con MgO mediante el método de coprecipitación y posteriormente se impregnaron con 1% en peso de Rh para desarrollar catalizadores para la metanación de CO_2 . Todos los catalizadores mostraron actividad para la hidrogenación de CO_2 a CH_4 dentro del intervalo de temperaturas de 175-325 °C a presión atmosférica en un reactor continuo de lecho compacto. En particular, los catalizadores con MgO mostraron una mayor selectividad hacia CH_4 en comparación con el material de referencia Rh/ZrO_2 sin modificar. Entre ellos, los catalizadores con proporciones molares de Mg:Zr de 5:95 (CMg5) y 10:90 (CMg10) alcanzaron mayores conversiones de CO_2 .

La caracterización por DRX reveló que la incorporación de MgO altera el proceso de cristalización del ZrO_2 , promoviendo la formación de la fase cúbica en lugar de la fase monoclinica típicamente observada en el ZrO_2 no modificado. Esta modificación estructural condujo a un aumento del área superficial y a una mayor densidad de sitios básicos débiles a moderados, como confirmó el CO_2 -TPD, mejorando así la adsorción de CO_2 . Los resultados de H_2 -TPR indicaron además una mayor reducibilidad del Rh en CMg5 y CMg10, en correlación con su mayor rendimiento catalítico.

La caracterización FTIR en condiciones de reacción reveló la formación de varias especies superficiales durante la metanación de CO_2 . En el caso del catalizador Rh/ZrO_2 (CZr), se identificaron carbonilos de rodio y especies de formiato como intermediarios clave en la producción de CH_4 . Cabe destacar que un aumento del contenido de MgO provocó una disminución significativa de la intensidad de las bandas Rh-CO , lo que sugiere que la incorporación de MgO suprime la formación de CO (formado posiblemente a través de la reacción RWGS). En su lugar, el MgO parece promover la vía de metanación a través de la hidrogenación de los formiatos intermedios. Estos resultados indican que la incorporación de MgO a ZrO_2 modifica la estructura cristalina y la química superficial generando una mejora en la actividad catalítica en la reacción de metanación de CO_2 .

6. Bibliografía

Aghbolaghy, M., Soltan, J. & Sutarto, R. (2017). The role of surface carboxylates in catalytic ozonation of acetone on alumina-supported manganese oxide. *Chemical Engineering Research and Design*. 128(1): 73–84.

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(1): 201–207.

Ashok, J., Pati, S., Hongmanorom, P., Tianxi, Z., Junmei, C. & Kawi, S. (2020). A review of recent catalyst advances in CO₂ methanation processes. *Catalysis Today*. 356(1): 471-489.

Aziz, M. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S. & Ahmad, A. (2015). CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chemistry*. 17(5): 2647-2663.

Bachiller-Baeza, B., Rodriguez-Ramos, I. & Guerrero-Ruiz, A. (1998). Interaction of Carbon Dioxide with the Surface of Zirconia Polymorphs. *Langmuir*. 14(13): 3556–3564.

Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K. & Tekáč, V. (2016). Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chemical Papers*. 70(4).

Beaumont, S. K., Alayoglu, S., Specht, C., Michalak, W. D., Pushkarev, V. V., Guo, J., Kruse, N. & Somorjai, G. A. (2014). Combining in Situ NEXAFS Spectroscopy and CO₂ Methanation Kinetics To Study Pt and Co Nanoparticle Catalysts Reveals Key Insights into the Role of Platinum in Promoted Cobalt Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 136(28): 9898–9901.

Bechepeche, A. P., Treu, O., Longo, E., Paiva-Santos, C. O., & Varela, J. A. (1999). Experimental and theoretical aspects of the stabilization of zirconia. *Journal of materials science*. 34(1): 2751-2756.

Bekhti, H., Boucheffa, Y., Blal, A. A. & Travert, A. (2021). In situ FTIR investigation of CO₂ adsorption over MgO–Impregnated NaY zeolites. *Vibrational Spectroscopy*. 117(1): 103313.

Benitez, J.J., Carrizosa, I. & Odriozola, J.A. (1993). HCOOH hydrogenation over Lanthanide-oxide-promoted Rh/Al₂O₃ catalyst. *Applied surface science*. 68(1):565–573.

Beniwal, A., Bagaria, A., Chen, T. Y. & Bhalothia, D. (2025). Advancements in CO₂ Conversion Technologies: A Comprehensive Review on Catalyst Design Strategies for High-Performance CO₂ Methanation. *Sustainable Energy & Fuels*. 9(1): 2261-2286

Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelovic, A. & Ruiz, P. (2012). Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 113-114(1): 2–10.

Bofa, A., Lin, C., Bell, A.T. & Somorjai, G.A. (1994). Promotion of CO and CO₂ hydrogenation over Rh by metal oxides: the influence of oxide Lewis acidity and reducibility. *Journal of Catalysis*. 149(1):149–158.

Borchert, H., Jürgens, B., Zielasek, V., Rupprechter, G., Giorgio, S., Henry, C. R. & Bäumer, M. (2007). Pd nanoparticles with highly defined structure on MgO as model catalysts: An FTIR study of the interaction with CO, O₂, and H₂ under ambient conditions. *Journal of Catalysis*. 247(2): 145-154.

Brooks, K. P., Hu, J., Zhu, H. & Kee, R. J. (2007). Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*. 62(4): 1161–1170.

Bulavchenko, O. A., Vinokurov, Z. S., Afonassenko, T. N., Tsyru'Nikov, P. G., Tsybulya, S. V., Saraev, A. A. & Kaichev, V. V. (2015). Reduction of mixed Mn–Zr oxides: in situ XPS and XRD studies. *Dalton Transactions*. 44(35): 15499-15507.

Busca, G. & Lorenzelli, V. (1982). Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces. *Materials Chemistry*. 7(1): 89–126.

Cai, M., Wen, J., Chu, W., Cheng, X. & Li, Z. (2011). Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 20(3): 318-324.

Centi, G. & Perathoner, S. (2009). Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*. 148(3-4): 191–205.

Cervantes Uribe, A., Del Angel Montes, G. A., Torres-Torres, G., Vázquez-Zavala, A., González-García, F., Cordero-García, A. & Ojeda-López, R. (2019). Correlation of Rh particle size with CO chemisorption: Effect on the catalytic oxidation of MTBE. *Journal of Composites Science*. 3(3): 81.

Chen, B. H. & White, J. M. (1982). Properties of platinum supported on oxides of titanium. *The Journal of Physical Chemistry*. 86(18): 3534–3541.

Chen, H. Y. T., Tosoni, S. & Pacchioni, G. (2016). A DFT study of the acid–base properties of anatase TiO₂ and tetragonal ZrO₂ by adsorption of CO and CO₂ probe molecules. *Surface Science*. 652(1): 163-171.

Chen, J., Qiao, L., Zhou, Z., Wu, X., Guo, X., Zong, S., Ding, Y., He, Y. & Yao, Y. (2021). Promoted hydroformylation of formaldehyde by electronic metal–support interactions in N-group functionalized silica supported rhodium catalyst. *Catalysis Letters*. 151(1): 3664-3674.

Choi, Y. H., Putra, S. E. M., Shiozawa, Y., Tanaka, S., Mukai, K., Hamada, I., Morikawa, Y. & Yoshinobu, J. (2023). The quantitative study of methane adsorption on the Pt (997) step surface as the initial process for reforming reactions. *Surface Science*. 732(1): 122284.

Colman, J. E., Mellado, D., & Sánchez, É. Y. (2018). Contaminantes atmosféricos. En A., Porta, E.Y., Sánchez, & E., Colman (Ed.), *Calidad del aire*:

Monitoreo y modelado de contaminantes atmosféricos. Efectos en la salud pública. (35-98). Universidad Nacional de la Plata.

Davar, F., Shayan, N., Hojjati-Najafabadi, A., Sabaghi, V. & Hasani, S. (2017). Development of ZrO₂-MgO nanocomposite powders by the modified sol-gel method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 14(2): 211-219.

Dunstan, M. T., Donat, F., Bork, A. H., Grey, C. P., & Müller, C. R. (2021). CO₂ Capture at Medium to High Temperature Using Solid Oxide-Based Sorbents: Fundamental Aspects. Mechanistic Insights, and Recent Advances. *Chemical Reviews*. 121(20): 12681-12745.

Faber Jr, J., Mueller, M. H. & Cooper, B. R. (1978). Neutron-diffraction study of Zr(Ca,Y)O(2-*x*) Evidence of differing mechanisms for internal and external distortions. *Physical Review B*. 17(12): 4884.

Fernández, E., Sánchez, V., Resini, C., Gallardo, J. M. & Busca, G. (2001). A study of coprecipitated Mn–Zr oxides and their behaviour as oxidation catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 29(4): 251–261.

Fletcher, E.A. (2001). Solarthermal processing: a review. *Journal of Solar Energy Engineering*. 123(1): 63–74.

Frontera, P., Macario, A., Ferraro, M. & Antonucci, P. (2017). Supported catalysts for CO₂ methanation: a review. *Catalysts*. 7(2): 59.

García, A. G. (2010). Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno. Repositorio Digital de Universitat de Girona. Girona, España.

Gao, X., Cai, P., Wang, Z., Lv, X. & Kawi, S. (2023). Surface acidity/basicity and oxygen defects of metal oxide: Impacts on catalytic performances of CO₂ reforming and hydrogenation reactions. *Topics in Catalysis*. 66(5): 299-325.

Ghaib, K., Nitz, K. & Ben-Fares, F.Z. (2016). Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Reviews*. 3(6): 266–275.

Gómez-Flores, K.A., Solís-García, A., Jimenez, S.A., Cervantes-Gaxiola, M.E., Castillo-López, R.I., Ruelas, J.P., Gómez, S.A., Flores-Aquino, E. & Zepeda, T.A. (2024) Modulating selectivity in CO₂ Methanation through Rhodium catalysts supported on Zirconia-Chemically grafted SBA-15. *Molecular Catalysis*. 558(1):114035.

Guo, X. (2000). Low Temperature Stability of Cubic Zirconia. *Physica Status Solidi (a)*. 177(1): 191–201.

Gupta, N. M., Kamble, V. S., Kartha, V. B., Iyer, R. M., Thampi, K. R. & Gratzel, M. (1994). FTIR spectroscopic study of the interaction of CO₂ and CO₂ + H₂ over partially oxidized RuTiO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*. 146(1): 173-184.

Gutiérrez, J. I., de Rivas, B., López, R., Martín, S. & González, J. R. (2007). Structure of Mn–Zr mixed oxides catalysts and their catalytic performance in the gas-phase oxidation of chlorocarbons. *Chemosphere*. 68(6): 1004–1012.

Hao, Z., Shen, J., Lin, S., Han, X., Chang, X., Liu, J., Li, M. & Ma, X. (2021). Decoupling the effect of Ni particle size and surface oxygen deficiencies in CO₂ methanation over ceria supported Ni. *Applied Catalysis B: Environmental*. 286(1): 119922.

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.

Huang, H. H., Shih, W. C. & Lai, C. H. (2010). Nonpolar resistive switching in the Pt/MgO/Pt nonvolatile memory device. *Applied Physics Letters*. 96(19): 193505.

Huang, Q., Lu, Y., Si, H., Yang, B., Tao, T., Zhao, Y. & Chen, M. (2018). Study of complete oxidation of formaldehyde over MnO_x–CeO₂ mixed oxide catalysts at ambient temperature. *Catalysis Letters*. 148(1): 2880-2890.

Huang, H., Gu, Y., Zhao, J. & Wang, X. (2015). Catalytic combustion of chlorobenzene over VO_x/CeO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*. 326(1): 54-68.

Jacquemin, M., Beuls, A. & Ruiz, P. (2010). Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catalysis Today*. 157(1): 462–466.

Karnauskas, K. B., Miller, S. L. & Schapiro, A. C. (2020). Fossil fuel combustion is driving indoor CO₂ toward levels harmful to human cognition. *GeoHealth*. 4(5): 14-22.

Kayfeci, M. & Keçebaş, A. (2019). Hydrogen storage. *En Solar hydrogen production*. Academic Press. 85-110.

Kim, H. Y., Lee, H. M. & Park, J. N. (2010). Bifunctional mechanism of CO₂ methanation on Pd-MgO/SiO₂ catalyst: independent roles of MgO and Pd on CO₂ methanation. *The Journal of Physical Chemistry C*. 114(15): 7128-7131.

Kroposki, B., Levene, J., Harrison, K., Sen, P. K. & Novachek, F. (2006). *Electrolysis: information and opportunities for electric power utilities* (No. NREL/TP-581-40605). National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO. Estados Unidos.

Kuncewicz, J. & Ohtani, B. (2016). Rhodium-doped titania photocatalysts with two-step bandgap excitation by visible light—influence of the dopant concentration on photosensitization efficiency. *RSC Advances*. 6(81): 77201-77211.

Le, T. A., Kim, M. S., Lee, S. H., Kim, T. W. & Park, E. D. (2017). CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catalysis Today*. 294(1): 89–96.

Le, T. A., Kim, J., Kang, J. K. & Park, E. D. (2020). CO and CO₂ methanation over M (MMn, Ce, Zr, Mg, K, Zn, or V)-promoted Ni/Al@Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*. 348(1): 80-88.

Li, C., Li, G. & Xin, Q. (1994). FT-IR spectroscopic studies of methane adsorption on magnesium oxide. *The Journal of Physical Chemistry*. 98(7): 1933-1938.

Li, P., He, C., Cheng, J., Ma, C. Y., Dou, B. J. & Hao, Z. P. (2011). Catalytic oxidation of toluene over Pd/Co₃AlO catalysts derived from hydrotalcite-like compounds: Effects of preparation methods. *Applied Catalysis B: Environmental*. 101(3-4): 570-579.

Li, X., Zhao, J., Hong, X., Yang, Y., Tang, X., Zhu, Y. & Li, T. (2020). Calcination-dependent surface defect variation and antibacterial activity of magnesium oxide nanoplates. *ChemistrySelect*. 5(11): 3201-3207.

Liang, C., Zhang, L., Zheng, Y., Zhang, S., Liu, Q., Gao, G., Dong, D., Wang, Y., Xu, L. & Hu, X. (2020). Methanation of CO₂ over nickel catalysts: Impacts of acidic/basic sites on formation of the reaction intermediates. *Fuel*. 262(1): 116521.

Liang, H., Hong, Y., Zhu, C., Li, S., Chen, Y., Liu, Z. & Ye, D. (2013). Influence of partial Mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO₃ catalysts. *Catalysis today*. 201(1): 98-102.

Lin, Y. F. & Liang, F. L. (2016). ZrO₂/carbon aerogel composites: A study on the effect of the crystal ZrO₂ structure on cationic dye adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 65(1): 78-82.

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.

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.

Ma, Z. Y., Yang, C., Wei, W., Li, W. H. & Sun, Y. H. (2005). Surface properties and CO adsorption on zirconia polymorphs. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 227(1-2): 119-124.

Mahmodi, G., Sharifnia, S., Madani, M. & Vatanpour, V. (2013). Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H₂, H₂O and CH₄ over TiO₂ and ZnO photocatalysts. *Solar Energy*. 97(1): 186-194.

Mebrahtu, C., Krebs, F., Abate, S., Perathoner, S., Centi, G. & Palkovits, R. (2019). CO₂ Methanation: Principles and challenges. *Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis*. 1(1): 85–103.

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(1): 112801.

Milbrandt, A. (2005). Geographic perspective on the current biomass resource availability in the United States (No. NREL/TP-560-39181). National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO. Estados Unidos.

Mondragón, F. (2021). Ciclos del dióxido de carbono en la formación y utilización de combustibles fósiles y su efecto en el cambio climático. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. 45(176): 833–849.

Moradzaman, M. & Mul, G. (2020). Infrared analysis of interfacial phenomena during electrochemical reduction of CO₂ over polycrystalline copper electrodes. *ACS catalysis*. 10(15): 8049-8057.

Morinaga, M., Adachi, H. & Tsukada, M. (1983). Electronic structure and phase stability of ZrO₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 44(4): 301-306.

National Oceanic and Atmospheric Administration. (2021). Research section. Recuperado de: <https://www.noaa.gov/research>.

Ocampo, F., Louis, B. & Roger, A. C. (2009). Methanation of carbon dioxide over nickel-based CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A: General*. 369(1-2): 90-96.

Pan, Q., Peng, J., Wang, S. & Wang, S. (2014). In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂. *Catalysis Science & Technology*. 4(2): 502-509.

Philipp, R. & Fujimoto, K. (1992). FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*. 96(22): 9035-9038.

Pokrovski, K., Jung, K. T. & Bell, A. T. (2001). Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia. *Langmuir*. 17(14): 4297-4303.

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.

Prairie, M. R., Renken, A., Highfield, J. G., Ravindranathan Thampi, K. & Grätzel, M. (1991). A fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium. *Journal of Catalysis*. 129(1): 130–144.

Qiu, J., Zhou, B., Yang, Q., Liu, Y., Zhang, L., Wang, B., Song, S., Zhang, J., Huang, S., Chen, J., Lin, L. & Zeng, X. (2024). Efficient catalytic transfer hydrogenation of furfural and other biomass-derived compounds over sustainable magnetic catalyst. *Fuel Processing Technology*, 254(1): 108010.

Reitz, R. D., Ogawa, H., Payri, R., Fansler, T., Kokjohn, S., Moriyoshi, Y., Agarwal, A.K., Arcoumanis, D., Assanis, D., Bae, C., Boulouchos, K., Canakci, M., Curran, S., Denbratt, I., Gavaises, M., Guenther, M., Hasse, C., Huang, Z., Ishiyama, T., Johansson, B., Johnson, T.V., Kalghatgi, G., Koike, M., Kong, S.C., Leipertz, A., Miles, P., Novella, R., Onorati, A., Richter, M., Shuai, S., Siebers, D., Su, W., Trujillo, M., Uchida, N., Vaglieco, B.M., Wagner, R.M. & Zhao, H. (2020). IJER editorial: The future of the internal combustion engine. *International Journal of Engine Research*. 21(1): 3-10.

Ren, J., Qin, X., Yang, J.Z., Qin, Z.F., Guo, H.L., Lin, J.Y. & Li, Z. (2015). Methanation of carbon dioxide over Ni–M/ZrO₂ (M=Fe, Co, Cu) catalysts: Effect of addition of a second metal. *Fuel Processing Technology*. 137(1): 204–211.

Sabatier, P. S. J. (1902). New Synthesis of Methane. *Journal of the Chemical Society*. 82(1): 333.

Sabogal, I. D. A. (2013). Impacto del cambio climático para el municipio de Villavicencio: una revisión. *Cap&Cua Ciencia, Tecnología y Cultura*. 10(1): 2-9.

Sakakura, T., Choi, J.C. & Yasuda, H. (2007). Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*. 107(6): 2365–2387.

Sinopoli, A., La Porte, N. T., Martinez, J. F., Wasielewski, M. R., & Sohail, M. (2018). Manganese carbonyl complexes for CO₂ reduction. *Coordination Chemistry Reviews*. 365(1), 60–74.

Solis, A., Louvier, J. F., Almendarez, A. & Fierro, J. C. (2017). Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO₂ -supported Ni. *Applied Catalysis B: Environmental*. 218(1): 611–620.

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(1): 120955.

Spath, P. L. & Dayton, D. C. (2003). Preliminary screening--technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas (No. NREL/TP-510-34929). National Renewable Energy Lab., Golden, CO.(US). Estados Unidos.

Srinivasan, R., Davis, B. H., Cavin, O. B. & Hubbard, C. R. (1992). Crystallization and Phase Transformation Process in Zirconia: An in situ High-Temperature X-ray Diffraction Study. *Journal of the American Ceramic Society*. 75(5): 1217–1222.

Stangeland, K., Kalai, D., Li, H. & Yu, Z. (2017). CO₂ methanation: the effect of catalysts and reaction conditions. *Energy Procedia*. 105(1): 2022-2027.

Su, X., Xu, J., Liang, B., Duan, H., Hou, B. & Huang, Y. (2016). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry*. 25(4): 553–565.

Suhonen, S., Polvinen, R., Valden, M., Kallinen, K. & Härkönen, M. (2002). Surface oxides on supported Rh particles: thermal decomposition of Rh oxide under high vacuum conditions. *Applied surface science*. 200(1-4): 48-54.

Swalus, C., Jacquemin, M., Poleunis, C., Bertrand, P. & Ruiz, P. (2012). CO₂ methanation on Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 125(1): 41–50.

Talo, A., Lahtinen, J. & Hautojärvi, P. (1995). An XPS study of metallic three-way catalysts: The effect of additives on platinum, rhodium, and cerium. *Applied Catalysis B: Environmental*. 5(3): 221-231.

Tan, J., Wang, J., Zhang, Z., Ma, Z., Wang, L. & Liu, Y. (2019). Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO₂ for CO₂ methanation. *Applied Surface Science*. 481(1): 1538-1548.

Tilley, J. (1993). IEA carbon dioxide disposal symposium Oxford, United Kingdom 29th–31st March 1993 IEA perspectives on global climate change issues. *Energy Conversion and Management*. 34(1): 711–718.

Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M. K., Maness, P.C., Kroposki, B., Ghirardi, M., Evans, R.J. & Blake, D. (2008). Renewable hydrogen production. *International Journal of Energy Research*. 32(5): 379–407.

Valente, J. S., Lima, E., Toledo-Antonio, J. A., Cortes-Jacome, M. A., Lartundo-Rojas, L., Montiel, R. & Prince, J. (2010). Comprehending the thermal decomposition and reconstruction process of sol–gel MgAl layered double hydroxides. *The Journal of Physical Chemistry C*. 114(5): 2089-2099.

Vannice, M.A. (1982). Catalytic Activation of Carbon Monoxide on Metal Surfaces. En: Anderson, J.R., Boudart, M. (eds) *Catalysis. CATALYSIS — Science and Technology*, vol 3. Springer, Berlin, Heidelberg.

Velasco, J. G. (2009). Energías renovables. Reverte.

Vermeersen, B. L., Slangen, A. B., Gerkema, T., Baart, F., Cohen, K. M., Dangendorf, S., Duran, M., Frederikse, T., Grinsted, A., Hijma, M.P., Jevrejeva, S., Kiden, P., Kleinherenbrink, M., Meijles, E.W., Palmer, M.D., Rietbroek, R., Riva, R.E.M., Schulz, E., Cornelis, D., Simpson, M.J.R., Sterlini, P., Stocchi, P., Van de Wal, R.S.W. & Van Der Wegen, M. (2018). Sea-level change in the Dutch Wadden Sea. *Netherlands Journal of Geosciences*. 97(3): 79-127.

Vogt, C., Monai, M., Kramer, G. J. & Weckhuysen, B. M. (2019). The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space. *Nature Catalysis*. 2(3): 188-197.

Wang, B., Mikhail, M., Cavadias, S., Tatouliau, M., Da Costa, P. & Ognier, S. (2021). Improvement of the activity of CO₂ methanation in a hybrid plasma-catalytic process in varying catalyst particle size or under pressure. *Journal of CO₂ utilization*. 46(1): 101471.

Wei, W. & Jinlong, G. (2010). Methanation of carbon dioxide: an overview. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 5(1): 2–10.

Weng, W. Z., Pei, X. Q., Li, J. M., Luo, C. R., Liu, Y., Lin, H. Q., Huang, C.J. & Wan, H. L. (2006). Effects of calcination temperatures on the catalytic performance of Rh/Al₂O₃ for methane partial oxidation to synthesis gas. *Catalysis today*. 117(1-3): 53-61.

Wu, L.Z., Li, J., Gao, X., Zhu, L., Ghazzal, M.N., Zhang, J. & Tung, C.H. (2020). Graphdiyne for crucial gas involved catalytic reactions in energy conversion applications. *Energy & Environmental Science*. 13(5): 1326-1346.

Xu, X., Tong, Y., Huang, J., Zhu, J., Fang, X., Xu, J. & Wang, X. (2021). Insights into CO₂ methanation mechanism on cubic ZrO₂ supported Ni catalyst via a combination of experiments and DFT calculations. *Fuel*. 283(1):118867

Yan, M., Li, Y., Yin, G., Tong, S. & Chen, J. (2017). Synthesis and characterization of a MgO-MgAl₂O₄-ZrO₂ composite with a continuous network microstructure. *Ceramics International*. 43(8): 5914-5919.

Yang Lim, J., McGregor, J., Sederman, A. J. & Dennis, J. S. (2016). Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst using a batch reactor. *Chemical Engineering Science*. 141(1): 28–45.

Yi, M., Zhang, Y., Xu, J., Deng, D., Mao, Z., Meng, X., Shi, X. & Zhao, B. (2021). Surface-enhanced Raman scattering activity of ZrO₂ nanoparticles: effect of tetragonal and monoclinic phases. *Nanomaterials*. 11(09): 2162.

Younas, M., Loong Kong, L., 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): 8815–88

Zheng, K., Bing, L. I. U., Yuebing, X. U. & Xiaohao, L. I. U. (2024). Effect of Rh loading on the selectivity to methanol and ethanol in the hydrogenation of CO₂ over the Rh/CeO₂ catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 52(9): 1214-1223.

7. Anexos



Página 1 de 78 - Portada

Identificador de la entrega: tm:oid::3117:547658492

Fernando Ayala Flores

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MgO EN CATALIZADORES DE RhZrO₂ PARA LA HIDROGENACIÓN DE CO₂ A METANO.pdf

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega
tm:oid::3117:547658492

Fecha de entrega
20 ene 2026, 11:28 a.m. GMT-6

Fecha de descarga
20 ene 2026, 11:38 a.m. GMT-6

Nombre del archivo
EFFECTO DE LA ADICIÓN DE MgO EN CATALIZADORES DE RhZrO₂ PARA LA HIDROGENACIÓN DE C....pdf

Tamaño del archivo
1.3 MB

71 páginas

17.381 palabras

97.360 caracteres



Página 1 de 78 - Portada

Identificador de la entrega: tm:oid::3117:547658492

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	Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química	
Título del trabajo	Efecto de la adición de MgO en catalizadores de Rh/ZrO ₂ para la hidrogenación de CO ₂ a metano	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	Fernando Ayala Flores	20269126@umich.mx
Director	Rafael Harache Acuña	rafael.harache@umich.mx
Codirector	N/A	N/A
Coordinador del programa	Javier Lara Romo	doc.cs.ingenieria.quimica@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	No	

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
Traducción al español	Sí	Para entender mejor los textos
Traducción a otra lengua	No	
Revisión y corrección de estilo	Sí	Para obtener un texto mejor redactado
Análisis de datos	No	
Búsqueda y organización de información	Sí	Busqueda selectiva de artículos
Formateo de las referencias bibliográficas	No	
Generación de contenido multimedia	No	
Otro		

Datos del solicitante	
Nombre y firma	Fernando Ayala
Lugar y fecha	Morelia, Michoacán de Ocampo a 16 de enero del 2026