



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Estudio teórico DFT del mecanismo RWGS para la
obtención de metanol a partir de CO_2

TESIS

Que para obtener el grado de
Maestra en Química

Presenta
Q. Angelly Reyes Zambrano

Director de tesis:
Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza

Co director:
Dr. Julián Cruz Borbolla

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2026



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Área Académica de Química

Número de control: ICBI-AAQ/349/2026
Asunto: Autorización de impresión

Mtra. Ojuky del Rocío Islas Maldonado
Directora de Administración Escolar
Presente


El Comité Tutorial de la **Tesis de Maestría** titulada **“Estudio teórico DFT del mecanismo RWGS para la obtención de metanol a partir de CO₂”**, realizada por la sustentante **Angelly Reyes Zambrano** con **número de cuenta 368299** perteneciente al programa de **Maestría en Química**, una vez que ha revisado, analizado y evaluado el documento recepcional de acuerdo a lo estipulado en el Artículo 110 del Reglamento de Estudios de Posgrado, tiene a bien extender la presente:


AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

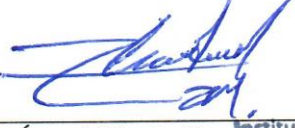
Por lo que la sustentante deberá cumplir los requisitos del Reglamento de Estudios de Posgrado y con lo establecido en el proceso de grado vigente.


Atentamente
“Amor, Orden y Progreso”
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 4 de marzo de 2026.

El Comité Tutorial


Dr. Rosa Luz Camacho Mendoza
Director de Tesis


Dr. Julián Cruz Borbolla


Dr. Luis Ángel Zárate Hernández


Dr. José Manuel Vásquez Pérez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

“Amor, Orden y Progreso”

Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo
Km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México. C.P 42184
Teléfono: 52 (771) 71 720 00 Ext. 40088, 40087
aaq_icbi@uaeh.edu.mx



uaeh.edu.mx



Este trabajo de investigación tuvo lugar en el Área Académica de Química en el Laboratorio de Química Teórica y Computacional, dentro del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería perteneciente a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Los resultados del proyecto fueron presentados en el VI Seminario Regional de Materiales Avanzados en la modalidad poster, del 5 al 7 de octubre de 2022, en Pachuca, Hidalgo, con el título “ESTUDIO SISTEMÁTICO DE LA HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CO PARA LA OBTENCIÓN DE METANOL”; así como en el VII Seminario Regional de Materiales Avanzados, del 3 al 6 de noviembre de 2023, en Pachuca, Hidalgo, con el título “ESTUDIO TEÓRICO DE LA SÍNTESIS DE METANOL A PARTIR DE LAS REACCIONES RWGS-FTS”.

De los resultados se publicó el artículo “**Estudio del mecanismo para obtener metanol a partir de CO**”, en agosto de 2023, con el DOI 10.29057/icbi.v11i21.10313 (<https://doi.org/10.29057/icbi.v11i21.10313>).

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, mi hermana y a mi pequeña sobrina por sus sabios consejos, por confiar siempre en mí y por los grandes momentos de alegría y felicidad.

A mis asesores la Dra. Rosa Luz Camacho Mendoza y el Dr. Julián Cruz Borbolla gracias por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por la oportunidad de seguir aprendiendo y aplicar mis conocimientos, gracias por todo el tiempo y esfuerzo que han invertido en mí.

A mi comité tutorial: Dra. Rosa Luz, Dr. Julián, Dr. José Manuel y Dr. Luis Ángel por el haberme tenido toda la paciencia del mundo para guiarme durante los momentos más difíciles en el desarrollo de la tesis y hasta el final de esta.

Agradezco al Dr. José Antonio Rodríguez Ávila por su apoyo, por todo lo que me ha enseñado y por motivarme en los momentos complicados.

Agradezco a todas y cada una de las personas que me han apoyado, a los chicos del laboratorio y amigos, Cinthia, Uriel, Imelda y Guillermo, gracias por todos esos momentos juntos, por todas las horas de comida que compartimos, por las aventuras en los congresos y sobre todo por su cariño, compañía y apoyo, gracias.

Gracias a mis amigos Jessica Itzel, Berenice, Daniela, Sherlyn y Fernando por la gran aventura de seguir creciendo juntos, por impulsarme cada día y compartiendo bonitas experiencias.

*A mis mininos, Mina, Bonnie y Galleta por todo el soporte emocional que me brindaron,
por su compañía en esas noches de trabajo, gracias por llenar mi vida de compañía
silenciosa y amor infinito*

*Al SECIHTI (antes CONACyT) por el apoyo económico brindando durante mis estudios de
maestría, bajo el número de registro de beca 813388.*

*Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por abrirme sus puertas y al
programa de becas CONACYT por el apoyo económico.*

*Son muchas las personas que me han apoyado y ayudado a lo largo de todo este tiempo. A
todos ellos*

¡Gracias!

CONTENIDO

SIGLAS Y ABREVIATURAS	8
SÍMBOLOS	9
FIGURAS	10
TABLAS	12
RESUMEN	13
JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	14
1. Justificación	14
2. Objetivos.....	15
2.1 Objetivo general	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
ANTECEDENTES	16
1. CO ₂ y su transformación	16
1.1 Reacción RWGS.....	16
1.2 Síntesis Fischer Tropsch (FTS)	17
2. Catálisis	18
2.1 Clasificación de catálisis	20
3. Los Alcoholes; historia, clasificación y aplicaciones.	23
3.1 Clasificación de los alcoholes	23
3.2 Aplicaciones	24
3.3 Síntesis de alcoholes por HCat.....	25
3.4 Síntesis de alcoholes por Fischer Tropsch.....	26
FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS Y PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL	28
1. Teoría del funcional de la densidad	28

2. Teoremas de Hohenberg y Kohn	29
3. Teoría de Kohn-Sham	30
4. Procedimiento computacional	32
MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA FORMACIÓN DE METANOL - REACCIÓN RWGS	35
1. Caracterización estructural y electrónica del cúmulo metálico.....	35
1.1 Cúmulo de rutenio (Ru ₄).....	35
2. Mecanismo de reacción para la formación de metanol mediante la reacción RWGS	37
2.1 Adsorción de CO ₂ e hidrogenación a 0 K	37
2.1.1 Primera hidrogenación	37
2.1.2 Segunda y tercera hidrogenación	39
2.1.3 Formación y abstracción del metanol a una temperatura de 0 K.	43
2.2 Adsorción de CO ₂ e hidrogenación con efecto de temperatura.....	44
2.2.1 Primera hidrogenación a 673 K.....	44
2.2.2 Segunda y tercera hidrogenación a 673 K.....	45
2.2.3 Formación y abstracción del metanol a 673 K.....	47
1. Análisis de interacciones en el cúmulo de Ru ₄	49
CONCLUSIONES	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

SIGLAS Y ABREVIATURAS

Sigla	Significado
RWGS	Reacción inversa de gas de agua
FTS	Síntesis Fischer-Tropsch
DFT	Teoría de los funcionales de la densidad.
HF	Hartree-Fock
PBEPBE	Funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Ernzerhof
HCat	Hidrogenación catalítica, proceso de adición de hidrógeno molecular en presencia de un catalizador metálico.
DM	Dinámica molecular
PES	Superficie de Energía Potencial
IRC	Coordenada de reacción intrínseca
ET	Estado de transición
AIM	Teoría de Átomos en Moléculas
VMD	Visual Molecular Dynamics (Software)
MultiWFN	Multifunctional Wavefunction Analyzer (Software)
IRI	Indicador de las Regiones de Interacción

SÍMBOLOS

Símbolo	Significado
ΔH	Cambio de entalpía
ΔG	Cambio de energía libre de Gibbs
ΔE	Cambio de energía
$\rho_0(x, y, z)$	Densidad electrónica
$E_0[\rho_0]$	Energía total del sistema 0 como un funcional de la densidad
$T[\rho(r)]$	Funcional de la energía cinética
$E_{ee}[\rho(r)]$	Funcional de la repulsión electrón-electrón
V_{ext}	Potencial externo
T_S	Funcional de la energía cinética de Kohn-Sham
\hat{T}	Operador de energía cinética
\hat{V}_{NE}	Operador de energía potencial de atracción núcleo-electrón
\hat{V}_{ee}	Operador de energía potencial de repulsión electrón-electrón
φ_{elec}	Función de onda electrónica
∇_i^2	Operador Laplaciano
m_e	Masa de los electrones
R_{ij}	Distancia núcleo-electrón
r_{ij}	Distancia Electrón-electrón
E_{nuc}	constante nuclear de repulsión
φ_i	orbitales moleculares
$E_{XC}[\rho(r)]$	Funcional de intercambio y correlación
M	Multiplicidad
$\nabla^2 \rho$	laplaciano de la densidad
G	lagrangiano de la densidad de energía cinética
K	hamiltoniano de la densidad de energía
V	densidad de energía potencial

FIGURAS

Figura 1 Relación entre la reacción RWGS y FTS.....	18
Figura 2 Comparativa de la energía potencial entre una reacción en ausencia y presencia de catalizador. Elaboración propia.	19
Figura 3 Reacción de HCat de etileno. Elaboración propia.	20
Figura 4 Interacción entre la superficie metálica y el compuesto. Elaboración propia.....	20
Figura 5 Mecanismo general de la catálisis enzimática. (Ingeniería Agropecuaria, 2017).	21
Figura 6 Comparación de la estructura del agua y del alcohol metílico. Elaboración propia.....	23
Figura 7 Esquema general de los productos primarios de FTS. Obtenido de Klerk, A. (2000).	26
Figura 8 Código de color estándar para isosuperficies en IRI traducida de Lu & Chen, 2021.	34
Figura 9 Confórmeros para el cúmulo de rutenio (Ru ₄).	36
Figura 10 Comparación de barrido de multiplicidad para los confórmeros encontrados para el cúmulo de rutenio (Ru ₄).	36
Figura 11 Adsorción de CO ₂ y formación de la molécula de agua en Ru ₄ a 0 K.	38
Figura 12 Segunda y tercera hidrogenación en Ru ₄ a una temperatura de 0 K.	39
Figura 13 Reordenamiento de hidrógenos en Ru ₄ a una temperatura de 0 K.....	40
Figura 14 Reordenamiento de hidrógenos y migración del hidrogeno 4(H ₄) en Ru ₄ a una temperatura de 0 K.	41
Figura 15 Migración de hidrógeno 1 (H ₁) en Ru ₄ a una temperatura de 0 K.	42
Figura 16 Migración de hidrógeno 3 (H ₃) en Ru ₄ a una temperatura de 0 K.	43
Figura 17 Formación y abstracción de metanol en Ru ₄	44
Figura 18 Adsorción de CO ₂ y formación de la molécula de agua en Ru ₄ a 673.15 K.	45
Figura 19 Segunda hidrogenación y tercera hidrogenación en Ru ₄ a 673 K.	45
Figura 20 Reordenamiento de hidrógenos en Ru ₄ a 673 K.	46

Figura 21 Reordenamiento de hidrógenos y migración del hidrógeno 4(H4) en Ru ₄ a 673 K.	46
Figura 22 Migración de hidrógeno 1 (H1) en Ru ₄ a 673 K.	47
Figura 23 Migración de hidrógeno 3 (H3) en Ru ₄ a 673 K.	47
Figura 24 Formación y abstracción de metanol en Ru ₄ bajo efecto temperatura (673 K).	48
Figura 25 Estructuras principales del mecanismo de rutenio mostrando las isosuperficies de región de interacción.....	50

TABLAS

Tabla 1 Clasificación de catalizadores según su tipo y actividad catalítica.	19
Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas del CO ₂ (Recuperado de (Sigma Aldrich, 2020) N.º CAS 124-38- 9)	22
Tabla 3 Propiedades fisicoquímicas del H ₂ . Recuperado de (Sigma Aldrich, 2020).....	22
Tabla 4 Clasificación de los alcoholes.....	24
Tabla 5 Resumen de investigaciones previas	26
Tabla 6 . Datos termodinámicos para la reacción global de la formación de metanol a partir de CO ₂	32

RESUMEN

Actualmente existen diversos problemas ambientales, los cuales repercuten severamente en la calidad de vida de todos los seres vivos y su medio ambiente^{1,2}, estos se encuentran relacionados de manera general a dos fuentes contaminantes, siendo estas naturales y antropogénicas. Esta última surge como resultado de factores humanos que requieren la conversión de materias primas en diferentes productos, dando como resultado la producción de contaminantes como CO₂, NO_x, CH₄, O₃ y vapor de agua³⁻⁵ los cuales, al no ser controlados serán emitidos directamente a la atmósfera.

Específicamente, el CO₂ se ha identificado como uno de los contaminantes en abundancia en el medio ambiente, teniendo una concentración actual de 427 ppm⁶, motivo que ha impulsado a investigadores de diversos campos a proponer la captura de dióxido de carbono y convertirlo en productos de mayor valor como el alcohol lo que dará pauta a ser transformado en un combustible y consecuentemente una fuente de energía renovable.

De acuerdo con lo reportado, dicha problemática se trabaja desde la perspectiva de la catálisis, ya que este proceso permite estudiar el uso de diferentes catalizadores como por ejemplo los metales de transición⁷⁻¹², que buscan la mejora de las condiciones y eficiencia de las reacciones químicas para la síntesis de alcoholes.

En este contexto el presente trabajo muestra el estudio sistemático de la hidrogenación catalítica (HCat) de CO₂ con un cúmulo metálico de tamaño pequeño de rutenio (Ru₄), esto mediante la aplicación de la teoría de funcionales de la densidad. Dicho análisis permite identificar el mecanismo de reacción mediante la ruta de síntesis RWGS, así mismo se realizó la identificación de las especies involucradas en el mecanismo siendo estos reactivos, intermediarios, estados de transición, y productos, posteriormente se examinaron las interacciones existentes a lo largo de la ruta de síntesis identificada, así como el efecto de la temperatura de reacción.

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1. Justificación

Una de las propuestas para la síntesis de alcoholes ha sido desde el criterio de la catálisis ya que en este proceso permite explorar la posibilidad de diversos catalizadores, tales como metales de transición. Sin embargo, se ha reportado que los porcentajes de conversión de CO₂ a alcoholes tiene un porcentaje no tan favorable⁴⁸⁻⁵⁸, de modo que continúan siendo objeto de interés en la investigación tanto teórica como experimental, por lo que actualmente lo que se busca es mejorar sus propiedades, así como la eficiencia de la reacción consecuentemente.

Estudios previos referentes al Rutenio han demostrado poseer una alta actividad catalítica⁶⁰⁻⁶¹, lo cual le ha conferido ser partícipe como catalizadores en diferentes tipos de reacciones, por ejemplo, en la reacción FTS⁶². Particularmente para la síntesis de alcoholes a partir de la HCat de CO₂ existen diversas rutas viables de síntesis⁶³⁻⁶⁴, no obstante, estas no se encuentran de manera detallada en la literatura, siendo así un tema de interés.

Con respecto al catalizador seleccionado, el uso de cúmulos metálicos permite una mayor eficiencia en el uso de materiales, ya que requieren cantidades mínimas de metales preciosos, lo cual contribuye a reducir los costos y optimizar los recursos. Así mismo, diversos estudios han demostrado que los modelos basados en cúmulos que contienen un número pequeño de átomos pueden obtener resultados para fenómenos locales más cercanas al experimento como por ejemplo las distancias de enlace. Además, los cúmulos metálicos ofrecen mayor estabilidad y actividad catalítica, lo que reduce tanto los residuos como la contaminación asociada y promueve prácticas más sostenibles en la síntesis química.

Particularmente, el uso de cúmulos metálicos de cuatro átomos permite analizar todos los sitios activos con demandas computacionales mínimas⁸⁰⁻⁸¹. Los resultados obtenidos sugieren que la hidrogenación catalítica de CO₂ hacia alcoholes empleando cúmulos metálicos podría contribuir al desarrollo de la ciencia de los materiales y la catálisis, así como facilitar el uso del CO₂ como materia prima en procesos.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Obtener el mecanismo de reacción para la producción de metanol mediante la Hidrogenación catalítica de CO₂ con un cúmulo metálico de rutenio, aplicando la teoría de los funcionales de la densidad para proponer una mejora de las condiciones de la vía de reacción.

2.2 Objetivos específicos

1.- Realizar la calibración del cúmulo metálico de Rutenio, considerando un análisis de los diversos conformeros, así como un barrido de multiplicidades con el fin de obtener la estructura de mínima energía.

2.- Optimizar los reactivos, intermediarios y productos involucrados en la síntesis de metanol empleando cálculos DFT aplicando un nivel de teoría PBE/PBE/6-31+G** para los átomos de C, H, O, mientras que para los cúmulos metálicos se utilizará un pseudopotencial de core efectivo LANL2DZ.

3.- Calcular las frecuencias vibracionales de los reactivos, intermediarios, productos y estados de transición de la síntesis de metanol mediante cálculos DFT para verificar que las estructuras optimizadas corresponden a mínimos reales (reactivos, intermediarios y productos) y puntos de silla de primer orden (estados de transición) en la superficie de energía potencial (PES).

4.- Efectuar cálculos de coordenada de reacción intrínseca (IRC) con el fin de validar la conectividad entre los estados de transición y sus respectivos reactivos y productos, así como para caracterizar el perfil energético a lo largo del camino de reacción.

5.- Analizar la interacción del cúmulo de Rutenio con el dióxido de carbono en el mecanismo de formación de metanol mediante cálculos DFT aplicando un nivel de teoría PBE/PBE/6-31+G** para los átomos ligeros y pseudopotenciales LANL2DZ para el rutenio.

ANTECEDENTES

El CO₂ es un gas que genera un reto importante debido a su contribución al calentamiento global y al cambio climático mediante la creación de un efecto invernadero. El origen de este contaminante se debe principalmente a la quema de fuentes de energía en donde se utiliza carbón, petróleo y gas, y al ser empleado en gran abundancia ha provocado su aumento en la atmósfera desde la Revolución Industrial⁸²⁻⁸⁴. Este contaminante tiene la capacidad de atrapar el calor en la atmósfera y, debido a este efecto, ha causado severos fenómenos ambientales como el derretimiento de los glaciares, eventos climáticos extremos y el aumento en el nivel del mar.

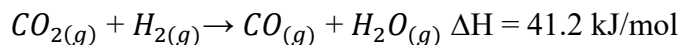
Por lo tanto, los esfuerzos para reducir el CO₂ y asegurar un futuro sostenible han hecho hincapié en las energías renovables, la eficiencia energética, la reforestación y la utilización de la tecnología de captura y almacenamiento de carbono. Además, la educación pública y la sensibilización acerca de los esfuerzos para reducir el CO₂ y capacitar a las personas para llevar a cabo prácticas sostenibles son igualmente esenciales. Consecuentemente, en este capítulo, se incluirá una breve descripción general de la formación de alcoholes a partir de CO₂.

1. CO₂ y su transformación

En años recientes se han propuesto diversas alternativas viables para la recuperación de CO₂ con el fin de disminuir su concentración en la atmósfera y convertirlo en productos de mayor valor tales como hidrocarburos, aldehídos, cetonas, alcoholes, entre otros; en el caso particular para la formación de los alcoholes existen diversas opciones tanto químicas como biológicas, en este trabajo, nos centraremos en la vía química empleando la reacción inversa de desplazamiento de gas de agua (RWGS) y la reacción de Fischer Tropsch.

1.1 Reacción RWGS

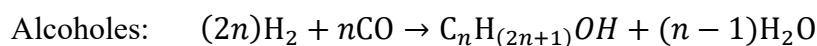
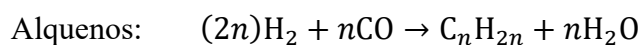
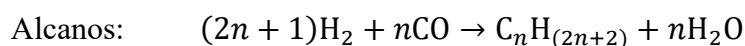
La reducción de CO₂ a partir de la reacción RWGS implica su conversión a CO, la cual se fundamenta en la siguiente reacción:



La RWGS es una reacción endotérmica, y mediante el principio de Le Châtelier, si se agrega calor se favorece la obtención de productos, por lo tanto, a altas temperaturas y en presencia de catalizadores adecuados, el equilibrio favorece la producción de CO, es por ello que dicha reacción podría ser un intermediario en otros procesos de transformación y, por lo tanto se emplea en la revalorización de CO₂ en la industria, lo que permite realizar la síntesis de una variedad de productos valiosos, como lo son los alcoholes obtenidos mediante un mecanismo de Fischer-Tropsch¹³⁻¹⁶.

1.2 Síntesis Fischer Tropsch (FTS)

La síntesis de Fischer Tropsch se caracteriza por ser un proceso catalítico enfocado en la transformación del gas de síntesis, es decir una mezcla de H₂ y CO con el fin de obtener diversos productos, por ejemplo; alcanos, alquenos y alcoholes, esto es:



Este proceso de FTS se efectúa a temperaturas de entre 200°C y 400°C, así como presiones elevadas, esto dependiendo de los catalizadores empleados y de las condiciones de operación lo que puede originar la formación de productos tales como parafinas, olefinas, aldehídos, ésteres, gasolinas, alcoholes, entre otros¹⁶.

Este tipo de procesos se lleva a cabo en cinco pasos básicos¹⁶:

- I. Adsorción de reactivos
- II. Formación de monómeros – CH₂ –
- III. Adición de CO e H₂ y liberación de H₂O
- IV. Terminación
- V. Desorción de productos

A nivel industrial el proceso FTS y RWGS son ampliamente utilizados para la conversión de gas de síntesis mediante la aplicación de una variedad de catalizadores óptimos para las reacciones, además estas técnicas son empleadas en conjunto

particularmente para la síntesis de alcoholes, donde se lleva a cabo una reacción RWGS y consecutivamente la síntesis de Fischer-Tropsch (Figura 1).

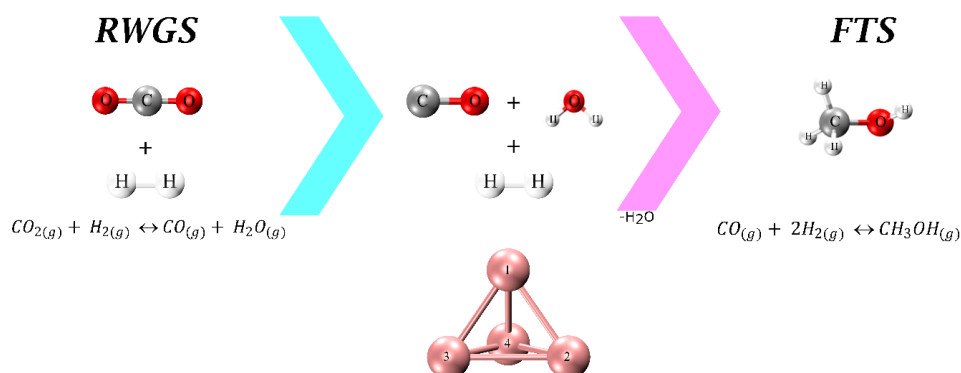


Figura 1 Relación entre la reacción RWGS y FTS.

Como podemos observar, tanto la RWGS y FTS contemplan el uso de catalizadores, de tal manera que es necesario primeramente identificar el proceso en el que se lleva a cabo el uso de un catalizador y cuál es su función.

2. Catálisis

Se entiende por catálisis al conjunto de procesos y acciones que se generan como resultado de la introducción de catalizadores, con la finalidad de aumentar la velocidad de una reacción química. Por consiguiente, es necesario precisar el concepto de catalizador, el cual es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción y se recupera químicamente en su totalidad al final de la reacción¹⁷.

En el caso de las reacciones químicas, se efectúan en varias etapas elementales, las cuales explican la conversión de reactivos en productos donde esta se ve determinada por la etapa más lenta. Por otra parte, al catalizar una reacción química, se produce un mecanismo alternativo más rápido caracterizado por la etapa elemental con una menor energía de activación en relación con el mecanismo original¹⁸ (Figura 2).

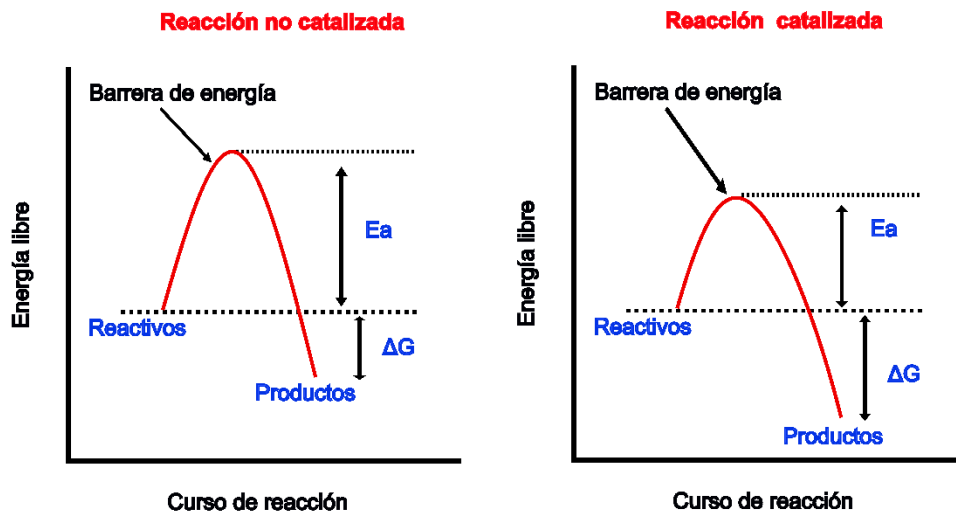


Figura 2 Comparativa de la energía potencial entre una reacción en ausencia y presencia de catalizador. Elaboración propia.

Los catalizadores tienen un impacto positivo en variados aspectos como la reducción del tiempo de una reacción, la creación de condiciones de trabajo suaves y un aumento en la selectividad. A pesar de la amplia variedad de catalizadores en la industria, los catalizadores más útiles incluyen los metales de transición; esto se atribuye al hecho de que, aunque no son los únicos catalizadores, estos metales tienen propiedades electrónicas y catalíticas favorables en varios procesos¹⁸. En la Tabla 1 se presenta un resumen de la selección de catalizadores y las reacciones en las que se han utilizado.

Tabla 1 Clasificación de catalizadores según su tipo y actividad catalítica.

Tipo de catalizador	Catalizador	Reacciones favorecidas
Conductores	Fe, Ni, Pt, Pd, Ag, Rh, Ru	Hidrogenación Deshidrogenación Hidrólisis
Semiconductores	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , WS ₂	Oxidación Desulfuración Deshidrogenación
Óxidos	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO	Deshidratación
Ácidos	H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄	Isomerización Alquilación Polimerización

De acuerdo con la naturaleza del catalizador, se puede clasificar el proceso catalítico en tres diferentes categorías:

2.1 Clasificación de catálisis

a) Catálisis homogénea

Este tipo de catálisis se caracteriza por el hecho de que todas las especies cinéticamente activas, como los reactivos y catalizadores se encuentran en la misma fase. La catálisis homogénea presenta diversas características, como lo son una actividad y selectividad altas, así como condiciones de reacción moderadas, lo que permite su uso a nivel industrial de una manera más práctica¹⁹. Entre sus aplicaciones más comunes se encuentran los procesos de HCat, reacciones de inserción, hidroformilación, y la formación de compuestos de coordinación²⁰ (Figura 3).

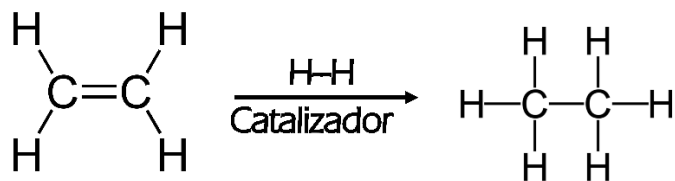


Figura 3 Reacción de HCat de etileno. Elaboración propia.

b) Catálisis heterogénea

Se habla de catálisis heterogénea cuando las especies activas se presentan en diferentes fases. En general, los catalizadores que cumplen con estas condiciones se hallan en fase sólida; por lo tanto, el proceso catalítico en sí mismo está directamente relacionado con las propiedades químicas de la superficie del catalizador, excluyendo el sólido en sí. Una ventaja de este tipo de catálisis es la disminución de la energía de activación, lo que facilita el proceso y explica su amplia aplicación en la industria (Figura 4).

Los procesos relacionados con este tipo de catálisis se observan en diversas reacciones

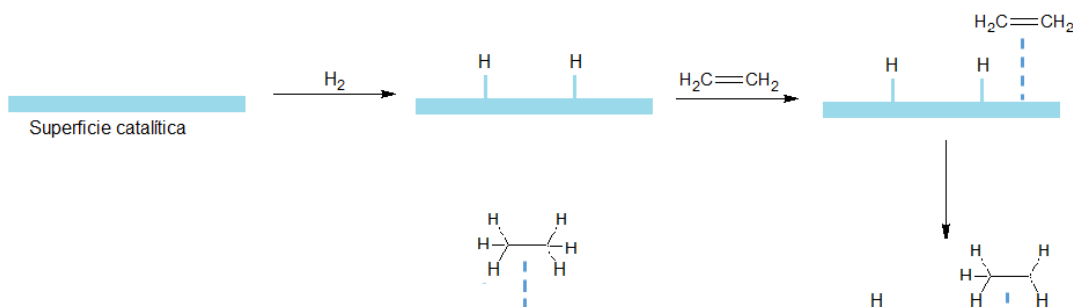


Figura 4 Interacción entre la superficie metálica y el compuesto. Elaboración propia.

como hidrogenación, deshidrogenación, isomerización, entre otras²⁰⁻²³. Ejemplos de estas aplicaciones incluyen la síntesis de NH_3 catalizada por Fe, la oxidación catalítica y el cracking de hidrocarburos de peso molecular alto.

c) Catálisis enzimática

Por su parte, la catálisis enzimática se refiere al proceso en el que el catalizador es una molécula orgánica denominada enzima, este tipo de moléculas son predominantemente proteínas, las cuales tienen una acción específica sobre un sustrato. Esta transformación ocurre en los organismos vivos, y se distingue por su efectividad y especificidad. Por lo cual, el uso de enzimas a nivel industrial es amplio particularmente en procesos textiles, alimentarios y farmacéuticos²⁴⁻²⁵(Figura 5).

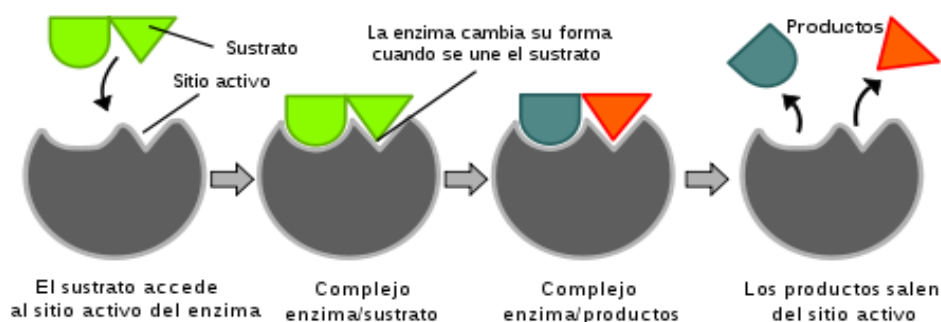


Figura 5 Mecanismo general de la catálisis enzimática. (Ingeniería Agropecuaria, 2017).

Una vez contemplado los diversos procesos relacionados al tema de interés, es conveniente identificar inicialmente las propiedades de las especies químicas relacionadas al mismo, siendo estas el CO_2 e H_2 . El dióxido de carbono ha sido identificado como un gas incoloro, inodoro, ligeramente ácido y no inflamable. Esta molécula muestra una estructura lineal que consta de un átomo de carbono conectado a dos átomos de oxígeno, donde se observa un momento dipolar nulo que también muestra resonancia, lo que le confiere una mayor estabilidad por lo cual no reacciona fácilmente con otras sustancias en condiciones ambientales. En la siguiente tabla se muestran sus diversas propiedades fisicoquímicas (Tabla 2).

Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas del CO₂ (Recuperado de (Sigma Aldrich, 2020) N.º CAS 124-38- 9)

Propiedad	Unidades	Dato registrado
Masa molecular	g/mol	44.01
Punto de fusión	°C	-56.60
Punto de ebullición	°C	-78.50
Temperatura crítica	°C	30.00
Presión de vapor a 20°C	Bar	57.30
Densidad relativa del gas	g/mL	1.52
Densidad relativa del líquido	g/mL	0.82
Solubilidad en agua	mg/L	2000.00

Por su parte, el hidrógeno, se ha identificado como un gas incoloro, inodoro e insípido el cual no es venenoso en condiciones normales, pero si inflamable. Generalmente se encuentra como una molécula diatómica (H₂), es decir, se encuentra conformada por dos átomos de hidrógeno. Este es el elemento más abundante en el universo, sin embargo, debido a su alta reactividad es difícil encontrarlo en su forma pura ya que reacciona con otros elementos para formar diversos compuestos estables. Por su parte, esta molécula cuenta con diversas propiedades fisicoquímicas, las cuales se muestran a continuación (Tabla 3).

Tabla 3 Propiedades fisicoquímicas del H₂. Recuperado de (Sigma Aldrich, 2020)

Propiedad	Unidades	Dato registrado
Masa molecular	g/mol	2.02
Punto de fusión	°C	-252.80
Punto de ebullición	°C	-253.20
Temperatura crítica	°C	-240.00
Temperatura de Autoinflamación	°C	399.85
Solubilidad en agua	mg/L	1.60

Densidad relativa del gas	g/mL	0.07
Densidad relativa del líquido	g/mL	0.07

Como se muestra en los párrafos previos, es factible resaltar que las propiedades de las especies involucradas les permite participar como reactivos en la síntesis de alcoholes. La cual puede ser favorecida por efecto de un catalizador mejorando el rendimiento en el proceso de conversión de reactivos a productos, en este caso hacia la formación de alcoholes.

3. Los Alcoholes; historia, clasificación y aplicaciones.

Se denominan alcoholes a aquellos compuestos que se caracterizan por tener un grupo hidroxilo ($-OH$) unido a un átomo de carbono saturado con hibridación sp^3 . La estructura de un alcohol es similar a la estructura del agua, ya que puede considerarse como el resultado de la sustitución de uno de los hidrógenos del agua por un grupo alquilo. No obstante, el ángulo de enlace $C-O-H$ del alcohol es mayor que el ángulo $H-O-H$ del agua debido al mayor volumen del grupo alquilo comparado con el hidrógeno, lo que reduce la repulsión entre pares de electrones del oxígeno²⁶ (Figura 6).

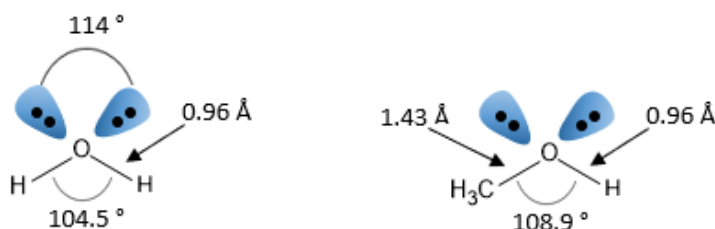


Figura 6 Comparación de la estructura del agua y del alcohol metílico. Elaboración propia.

3.1 Clasificación de los alcoholes

La clasificación de estos compuestos se basa en el tipo de átomo de carbono que se encuentra enlazado directamente al grupo hidroxilo, distinguiéndose alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Los alcoholes primarios tienen el grupo hidroxilo unido a un carbono primario, los alcoholes secundarios, a un carbono secundario; y en los alcoholes terciarios a un carbono terciario (Tabla 4).

Tabla 4 Clasificación de los alcoholes.

Tipo de alcohol	Estructura	Ejemplo
Alcohol primario	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Alcohol secundario	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Alcohol terciario	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

Con respecto a las propiedades de estos compuestos, los alcoholes se encuentran en fase líquida a temperatura ambiente. Su punto de ebullición es más que el de los hidrocarburos de peso molecular semejante debido a factores como las atracciones dipolo-dipolo y los puentes de hidrógeno. Por otro lado, la solubilidad en agua disminuye conforme el grupo alquilo se hace más grande, ya que el grupo alquilo reduce el carácter hidrofílico al alcohol²⁶.

3.2 Aplicaciones

A nivel industrial, los alcoholes son empleados como materia prima de una amplia cantidad de procesos industriales, fungiendo como intermediarios y disolventes para la

fabricación de productos como lo son perfumes, cosméticos, pinturas, barnices, entre otros. En los últimos años se han realizado investigaciones sobre el empleo de alcoholes como alternativas energéticas, las cuales buscan una mejora ambiental en cuanto a los problemas ocasionados por efectos de la producción industrial provocada por los seres humanos.

Una de las alternativas de mayor interés son las celdas de combustible, las cuales pretenden generar energía eléctrica a partir del uso de combustibles como el metanol³⁰, siendo empleadas para aplicaciones en equipos electrónicos portátiles y móviles, potenciando un área de oportunidad en la mejora de celdas de combustible por medio de gas hidrógeno²⁷⁻²⁹. Así mismo, estos tienen una serie de aplicaciones que incluyen transporte, energías de tipo; portátil, distribuida, de respaldo, de área remota, y estacionaria a gran escala³¹⁻³³.

3.3 Síntesis de alcoholes por HCat

A nivel industrial, la síntesis de alcoholes se deriva a partir de diversos procesos, siendo el principal el cracking de petróleo permitiendo la generación de alquenos que a su vez son empleados con el fin de sintetizar alcoholes³⁴⁻³⁵.

Por otra parte, los aldehídos y acetonas pueden transformarse en alcoholes, esto a través de un proceso de reducción, obteniendo así alcoholes primarios o secundarios, respectivamente, esto se lleva a cabo mediante un proceso donde se pone contacto hidrógeno molecular con metales finamente divididos, por ejemplo; Níquel o Platino empleados como catalizador³⁶.

Finalmente, la última técnica para la obtención de alcoholes consta de la fermentación de diversos carbohidratos como los son los azúcares y los almidones, los cuales al reaccionar por acción de levaduras producen alcohol³⁷⁻⁴⁴.

Contemplando las diversas opciones para la vía de síntesis de alcoholes, la HCat de CO₂ se muestra como un campo emergente y de gran interés dentro de la investigación ya que se considera amigable con el medio ambiente respecto de las otras alternativas mencionadas, aunado a que el CO₂ minimiza el efecto de ser un contaminante al ser utilizado en la producción de compuestos químicos.

3.4 Síntesis de alcoholes por Fischer Tropsch

Diversos estudios describen un mecanismo de hidrogenación directa mediante el cual, a partir del CO, es posible sintetizar alcoholes que, debido a la metodología empleada, se denominan alcoholes Fischer. En el caso de los alcoholes primarios, estos aparecen como productos principales en la reacción FTS (Figura 7).

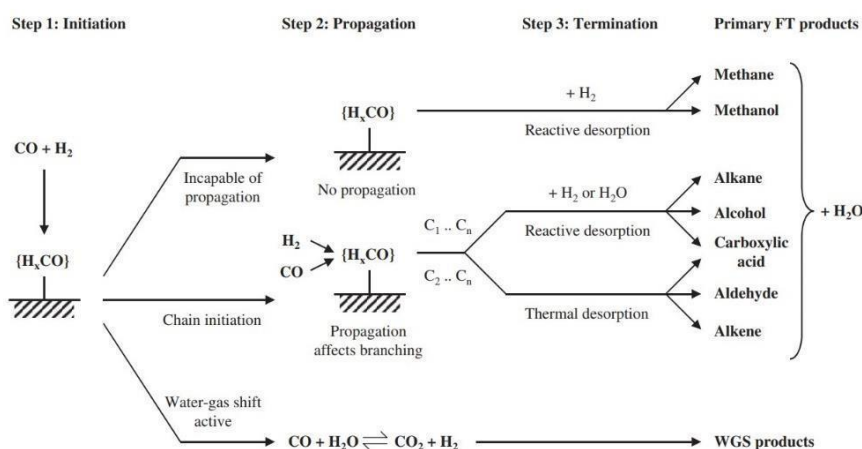


Figura 7 Esquema general de los productos primarios de FTS. Obtenido de Klerk, A. (2000).

Como se mencionó anteriormente, este es un proceso catalítico por consiguiente ofrece la oportunidad de analizar la actividad catalítica de diferentes metales como el Ni, Co, Fe, Ru, entre otros⁴⁵⁻⁴⁷. En este sentido se presentan diversos estudios contemplando la síntesis de alcoholes primarios a partir de la HCat de CO_2 , por lo que los antecedentes en este tópico en particular se presentan en la tabla 5, la relevancia de estas aportaciones reside en que se proponen condiciones de reacción tales como se indican a continuación:

Tabla 5 Resumen de investigaciones previas

Catalizador	Condiciones	Resultados	Ref.
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	320°– 400° C 4.5 MPa	Conversión del 6.7% a 29.04% a metanol	[48]
Pd/ZnO	250° C 2 MPa	Conversión del 11% y selectividad a metanol 60%	[49]
Au/TiO_2	200°C 6 MPa	Selectividad a metanol >99%	[50]
$\text{RhFeLi}/\text{TiO}_2$	250°C	Conversión del 15.7% y	[51]

	3 MPa	selectividad a etanol 16%	
In₂O₃	573° C	Conversión del 2 % a	[52]
	5 MPa	metanol	
Cu₂O	240° C	Conversión del 43.4% y	[53]
	0.5 MPa	selectividad 18.7% a etanol	
Co	250° C	Conversión del 18% y	[54]
		selectividad a etanol 62%	
Cu/ZnO/ZrO₂	230–270° C	Conversión del 28.5% y	[55]
	5 MPa	selectividad a metanol	
		66.8%	
Óxidos de Cu– Zn–Ga	210–250° C	Conversión del 27% y	[56]
	4.5 MPa	selectividad a metanol 50%	
PdZn/CeO₂	250° C	Conversión del 6.3% y	[57]
	3 MPa	selectividad a metanol	
		99.6%	
Cu/ZnO/Al₂O₃	260° C	Conversión del >95% y	[58]
	36 MPa	selectividad a metanol >98%	

Con base en la información previa, se consideran algunas variables de gran importancia siendo estas la temperatura y la presión, particularmente en el caso de la temperatura los valores se encuentran en un intervalo entre 200° C y 400 ° C, mientras que para el caso de la presión los valores oscilan entre 2 y 6 MPa.

FUNDAMENTOS METODOLÓGICOS Y PROCEDIMIENTO COMPUTACIONAL

1. Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (por sus siglas del inglés “Density Functional Theory” DFT) es un método computacional que predice una gran cantidad de propiedades moleculares, como estructuras, frecuencias de vibración, energías de ionización, propiedades magnéticas y eléctricas, entre otros.

Este se ha identificado como una solución de la ecuación de Schrödinger, donde existe una correspondencia uno a uno entre la densidad de electrones de un sistema y la energía, esta fue desarrollada por Hohenberg y Kohn en 1964, quienes demostraron que la energía del estado fundamental de un sistema electrónico está únicamente definida por su densidad electrónica $\rho_0(x, y, z)$ ⁵⁹.

En este caso, para la resolución de la ecuación de Schrödinger se contempla un hamiltoniano para un sistema de n núcleos y N electrones que de acuerdo con una carga eZ_i y r_i para los electrones mostrado en la siguiente expresión:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\hbar}{m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar}{2M_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^{n,N} \frac{e^2 Z_j}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j<i}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - r_j|}$$

Para simplificar el sistema se emplea la aproximación de Born-Oppenheimer, mediante la cual se facilita la resolución de la ecuación de Schrödinger, asumiendo que los núcleos se mueven más lentamente que los electrones, lo que justifica la separación, esto es, se resuelve primero el problema electrónico el cual se relaciona con el movimiento de los electrones y posteriormente utilizando la función de onda electrónica resultante, se determina el movimiento nuclear, bajo esta premisa la energía cinética nuclear es nula y el potencial energético es una constante, por lo cual el hamiltoniano se reduce a lo siguiente:

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T} + \hat{V}_{NE} + \hat{V}_{ee}$$

Donde \hat{H}_{elec} expresa el hamiltoniano como la suma de la energía cinética \hat{T} , la energía potencial de atracción núcleo-electrón \hat{V}_{NE} y la energía potencial de repulsión electrón-electrón \hat{V}_{ee} , así mismo, la ecuación de Schrödinger con H_{elec} se expresa en función de onda φ_{elec} y la energía electrónica. Es así como la suma de la energía total es la suma de la energía eléctrica y la constante nuclear de repulsión E_{nuc} :

$$\hat{H}_{elec} \varphi_{elec} = E_{elec} \varphi_{elec}$$

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nuc}$$

$$E_{nuc} = \sum_{j<i}^n \frac{Z_i Z_j}{|R_{ij}|}$$

Considerando que $E(\varphi)$ es el valor de la energía de un sistema se establece que la energía calculada a partir de φ es el límite de la energía del estado fundamental E_0 . Para un sistema de N electrones, la energía del estado fundamental es una función del número de electrones y el potencial externo V_{ext} .

2. Teoremas de Hohenberg y Kohn

Hohenberg y Kohn propusieron un teorema en el que, para una molécula con un estado fundamental no degenerado, la energía, la función de onda y otras propiedades electrónicas del estado fundamental están determinadas exclusivamente por la densidad de electrones $\rho(\vec{r})$ de ese estado, por lo tanto $\rho(\vec{r})$ determina N y V_{ext} y la energía total se puede escribir como:

$$E[\rho] = E_{NE}[\rho] + T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho]$$

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho]$$

El funcional $F_{HK}[\rho]$ es un funcional universal independiente del sistema, el cual contiene el funcional para la energía cinética $T[\rho]$ y el de la interacción electrón-electrón, $E_{ee}[\rho]$.

Sin embargo, este teorema no proporciona una fórmula matemática precisa que

relacione la energía con la densidad de electrones, por lo que es necesario recurrir a expresiones aproximadas, para lo cual Hohenberg y Kohn en un segundo teorema demostraron que de la misma forma que en la teoría de orbitales moleculares, la densidad electrónica también sigue un principio variacional generando así la siguiente expresión:

$$\bar{T}[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(r)V(r)dr \geq E_v[\rho_0]$$

3. Teoría de Kohn-Sham

De esta manera es posible realizar el cálculo de la energía sin requerir la función de onda, es por ello por lo que Kohn y Sham propusieron un método para calcular la E_0 a partir de ρ_0 en donde se considera un sistema no interactuante de N electrones haciendo así que éstos experimenten el mismo potencial externo V_{ext} de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de una molécula. La idea en el formalismo KS consiste en dividir la energía cinética funcional en dos partes, una que se puede calcular con exactitud y un pequeño término de corrección.

Debido a que se considera que los electrones no interactúan, la solución exacta de la ecuación de Schrödinger se da como un determinante de Slater compuesto por orbitales moleculares (φ_i) y la energía cinética(T).

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \nabla^2 | \varphi_i(r) \rangle$$

Expresando así solo una aproximación a la energía cinética real. Mientras que para el caso de la densidad electrónica la siguiente ecuación muestra la suma de densidades orbitales.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \rho_i(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r) * \varphi_i(r)$$

En este punto, es necesario considerar un nuevo término, donde $J[\rho]$ representa únicamente la repulsión electrostática clásica (energía de Hartree) entre dos nubes de carga, observando así los efectos puramente cuánticos de la interacción electrón-electrón.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$$

Permitiendo así, obtener el funcional universal;

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]$$

Donde E_{XC} es la energía de intercambio-correlación definido como:

$$E_{XC}[\rho(r)] = T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]$$

En este caso, la energía de intercambio-correlación es un funcional que contiene todo lo que es desconocido: ΔE_{ee} y ΔT . Donde ΔT expresa la diferencia entre la energía cinética y electrónica de la molécula real y el sistema de partículas no interactuantes, por su parte ΔE_{ee} se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta E_{ee}[\rho] = E_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$$

Donde; $|r - r'|$ expresa la distancia entre los puntos r y $r'(x, y, z)$ y $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr'$ corresponde a la expresión para la energía potencial.

Considerando lo descrito hasta este punto, obtenemos la expresión:

$$E[\rho] = \int \rho_0(r) v(r) dr + T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho]$$

Finalmente, aplicamos el principio variacional para ver que condición deben cumplir los orbitales bajo la restricción de $\langle \varphi_i(r) | \varphi_i(r) \rangle = \delta_{ij}$, resultando las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\varepsilon_i \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + V_{xc}(r) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_A} \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(r) \right) \varphi_i$$

$$V_S(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + V_{xc}(r) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_A}$$

Es así como tenemos el potencial V_s que se necesita insertar en las ecuaciones de una partícula, que a su vez determinan los orbitales, así como la densidad y energía del estado basal. De esta manera el potencial de intercambio-correlación V_{xc} se define como la derivada funcional de E_{xc} con respecto a la densidad:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$$

Si bien es cierto que el planteamiento de Kohn y Sham es exacto, hasta el momento el funcional de intercambio y correlación es desconocido y por lo tanto son necesarias las aproximaciones a este funcional.

4. Procedimiento computacional

Inicialmente para el cúmulo metálico de Rutenio con 4 átomos (Ru4) aislado se efectúan simulaciones de dinámica molecular (DM) con el objetivo de analizar los diversos conformeros, dicha técnica permite analizar la PES facilitando la selección de las estructuras de mínima energía. Las simulaciones de las DMs se ejecutaron con un intervalo de tiempo de 2 fs y un máximo de 10000 pasos aplicando un nivel de teoría PBE/LANL2DZ todo esto mediante el software deMon2k⁶⁵. También se realiza un análisis del nivel de teoría a emplear para el proceso de optimización por lo cual se propone un barrido de bases (6-31G**, 6-311G**, 6-31+G** y 6-311+G**), a fin de comparar con los datos reportados en la literatura.

Tabla 6 . Datos termodinámicos para la reacción global de la formación de metanol a partir de CO₂.

Base	ΔE (kcal/mol)	ΔZPE (kcal/mol)	ΔH (kcal/mol)	ΔG (kcal/mol)
6-31G**	-15.12	3.59	0.13	12.90
6-311G**	-14.31	4.31	0.88	13.62
6-31+G**	-26.01	-7.44	-10.87	1.85
6-311+G**	-23.13	-4.55	-7.95	4.73

Una vez culminado el análisis de nivel de teoría, se continúa con el proceso de optimización de estructuras, esto considerando un barrido de multiplicidades ($\mu=2S+1$; con $S=0,1,2,3,4,5$) sin restricciones de simetría empleando el programa Gaussian 09⁶⁶⁻⁶⁷ y la Teoría de Funcionales de la densidad con un nivel de teoría PBEPBE⁶⁸⁻⁶⁹, en combinación con el conjunto de bases 6-31+G**⁷⁰ para los átomos de C, H y O. Mientras que, para los átomos metálicos, se considera una base que incluya el potencial de núcleo efectivo (ECP) LANL2DZ.⁷¹⁻⁷⁴

Una vez optimizadas las estructuras se hace un cálculo de interpolación de doble extremo con el programa deMon2k con el objetivo de realizar la detección de un posible ET entre las mismas. Posteriormente se realiza un cálculo de las frecuencias de vibración armónica para garantizar que los reactivos, intermediarios (I) y productos correspondan a un mínimo en la PES.

Para identificar los estados de transición se analiza la presencia de una frecuencia imaginaria la cual se asocia a la formación o ruptura del enlace de interés. Adicionalmente, se hace el cálculo de la IRC con la finalidad de garantizar que cada ET corresponda a los reactivos y productos obtenidos. Así mismo se obtienen los parámetros termodinámicos ΔE , ΔH y ΔG ⁷⁵ de todas las estructuras involucradas en el mecanismo.

El procedimiento descrito previamente se efectuará inicialmente a temperatura de 0 K y posteriormente a 673.15 K (400°C), utilizando el programa Gaussian 09⁶⁶⁻⁶⁷.

Finalmente, para analizar la interacción entre el metal y el fragmento orgánico se propone un análisis de “Interaction Region Indicator” (IRI) el cual permite visualizar las regiones de interacción entre átomos, lo que facilita comprender la transición entre las interacciones químicas mediante la formación y ruptura de enlaces.

El análisis IRI emplea un esquema de color con el fin de mostrar las regiones de interacción, el cual se fundamenta en la distribución de la densidad electrónica ρ (Figura 8).

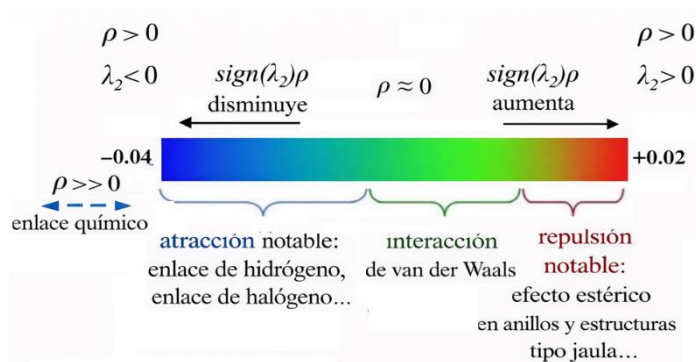


Figura 8 Código de color estándar para isosuperficies en IRI traducida de Lu & Chen, 2021.

Adicionalmente, se aplica la teoría de Átomos en Moléculas (AIM)⁷⁶⁻⁷⁷, mediante el análisis de parámetros topológicos tales como la densidad electrónica (ρ), el laplaciano de la densidad ($\nabla^2\rho$), el lagrangiano de la densidad de energía cinética (G), el hamiltoniano de la densidad de energía (K), y la densidad de energía potencial (V). Finalmente, para la visualización de los resultados obtenidos se utilizaron los programas MultiWFN⁷⁸ y VMD⁷⁹.

MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA FORMACIÓN DE METANOL - REACCIÓN RWGS

1. Caracterización estructural y electrónica del cúmulo metálico.

Un cúmulo metálico se define como un agregado de un número contable de partículas, en tal caso los átomos constituyentes pueden ser iguales, dando lugar a los cúmulos monoatómicos, o bien pueden ser de diferentes especies originando a los cúmulos intermetálicos⁸⁴. Estos cúmulos metálicos son ampliamente utilizados como catalizadores de reacción, donde dichos modelos basados en cúmulos que contienen un número pequeño de átomos permiten obtener resultados para fenómenos locales más cercanos al desarrollo experimental. Por lo cual, mediante el uso de un grupo metálico de cuatro átomos, todos los sitios activos pueden analizarse reduciendo la demanda de cómputo⁸⁰⁻⁸¹.

En este contexto se propone el estudio estructural y electrónico del cúmulo metálico seleccionado, el cual se analiza con fundamento en la Teoría de los Funcionales de la Densidad, para lo cual se hace una búsqueda conformacional aplicando DM con el programa deMon2k y un barrido de multiplicidades (donde $\mu=2S+1$; con $S=0,1,2,3,4,5\dots$), el nivel de teoría seleccionado es PBEPBE/LANL2DZ, utilizando el programa Gaussian09.

1.1 Cúmulo de rutenio (Ru₄)

Para el estudio referente al cúmulo de rutenio, primeramente, se realizó la DM y se observaron diversos conformeros de interés, los cuales fueron optimizados mediante el programa Gaussian09, seleccionando 3 conformeros.

El primer conformero corresponde a una estructura con geometría cuadrada plana con distancias de enlace promedio de 2.43 Å y ángulos de 92°, el segundo conformero presenta una geometría romboédrica con distancias de enlace promedio de 2.24 Å y ángulos de 62°. Finalmente, el último conformero se muestra como una estructura tetraédrica con distancias de enlace promedio de 2.46 Å, ángulos de 54°. Resulta

conveniente indicar que cada una de estas estructuras presentó frecuencias positivas corroborando así que corresponden a un sistema estable (Figura 9).

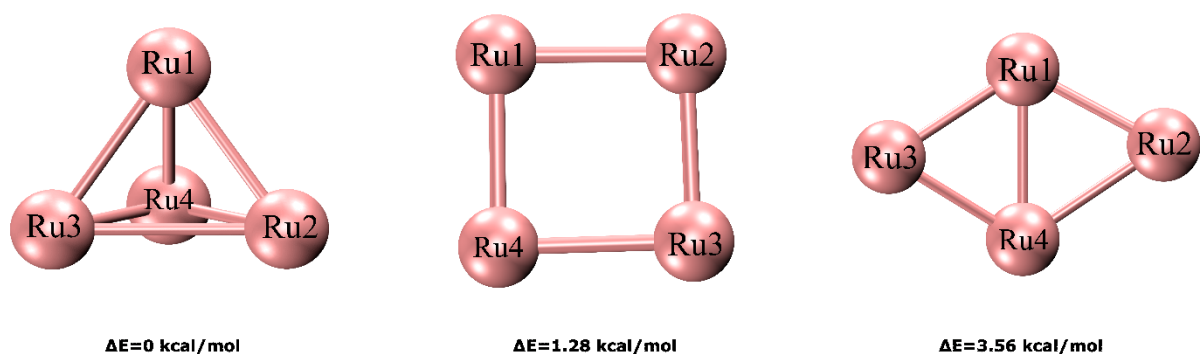


Figura 9 Conformeros para el cúmulo de rutenio (Ru4).

A partir del análisis de los conformeros anteriores fue posible identificar la estructura de mínima energía, esto a partir de un barrido de multiplicidades ($\mu=2S+1$; con $S=0,1,2,3,4,5$) para cada uno de los conformeros, siendo esta una estructura tetraédrica con multiplicidad de nonete, se observa que el cúmulo cuadrado es más estable en las multiplicidades bajas (de 1 a 7) sin embargo el mínimo global se encontró a una multiplicidad de nonete siendo la geometría tetraédrica la más estable (Figura 10).

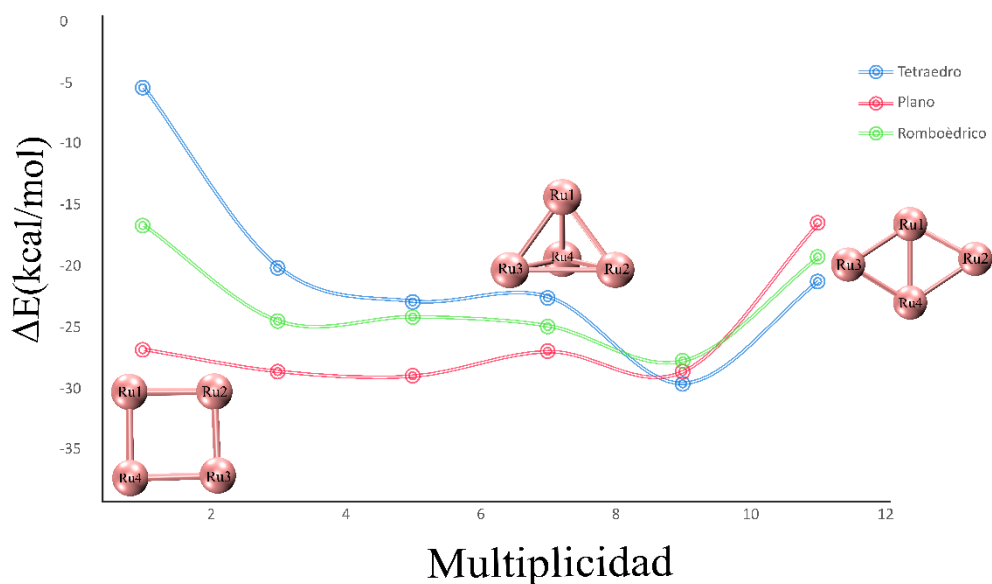


Figura 10 Comparación de barrido de multiplicidad para los conformeros encontrados para el cúmulo de rutenio (Ru4).

2. Mecanismo de reacción para la formación de metanol mediante la reacción RWGS

El mecanismo de reacción se entiende como una descripción detallada del proceso en el cual se muestra qué enlaces se rompen y forman, el orden de los mismos, las etapas de la reacción y los intermediarios presentes.

Por otra parte, existen diversos factores que pueden modificar el comportamiento del mecanismo de reacción, entre los más importantes se encuentra las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso deseado, involucrando componentes tales como la temperatura, presión, el efecto solvente, presencia de catalizadores entre otros. En diversas reacciones químicas se emplean catalizadores químicos, que tienen un efecto puramente cinético, favoreciendo reacciones termodinámicamente posibles, pero con una menor tasa de ocurrencia, es decir, la función del catalizador es reducir la energía de activación de la reacción general o modificar el mecanismo de reacción por el cual ocurre.

Con base en ello, se planteó analizar el mecanismo de reacción para la síntesis de metanol evaluando sin considerar la temperatura, así como el efecto de ésta, de acuerdo con lo reportado en la literatura se muestra que la síntesis de metanol a partir del proceso de HCat tiene un rango de temperaturas de 200°C a 400°C⁴⁸⁻⁵⁸, bajo esta premisa se evaluó el mecanismo de reacción a una temperatura de 400 ° C (673.15 K).

2.1 Adsorción de CO₂ e hidrogenación a 0 K

2.1.1 Primera hidrogenación

Inicialmente en condiciones estándar se realizó la adsorción de manera bidentada del dióxido de carbono en los átomos de Ru1-Ru3 propiciando el primer paso de la reacción (Figura 11), dando paso a la formación del intermediario uno (I1) con una energía de $\Delta G = -3.4$ kcal/mol en el cual se muestra una distancia de enlace a Ru(1)–C(1) a 2.0 Å, así como distancias C–O promedio de a 1.26 Å, generando así un alargamiento en los

enlaces de Ru(1)–Ru(2), Ru(1)–Ru(3) y Ru(1)–Ru(4) siendo este un promedio de 0.3 Å, respecto del cúmulo aislado.

Esta etapa da origen a dos pasos relevantes, inicialmente, se presenta la ruptura del enlace C(1)–O(1) de la molécula de dióxido de carbono el cual se une al cúmulo aislado para formar el ET1 con una energía de $\Delta G = 17.9$ kcal/mol y una frecuencia de -479 cm^{-1} , estructura que se muestra como precursora de la formación del I1a.

Posteriormente se realiza la primera adición de hidrógeno molecular, es importante destacar que para la interacción de este se tienen diferentes posibilidades de unión de las cuales se obtuvo una estructura de mínima energía está se identifica como un compuesto de adición (A1) en -3.7 kcal/mol formando enlaces el Ru(4) – H obteniendo una distancia de enlace promedio de 2.0 Å. De esta manera se procedió a un primer reordenamiento de los átomos de hidrógeno en el cual se reordenan 5 intermediarios propiciando la formación de la molécula de H₂O.

A continuación, se realizó la desorción de la molécula de H₂O (I3), ocasionando que el sistema contenga únicamente el monóxido de carbono en el átomo Ru(1) de manera apical.

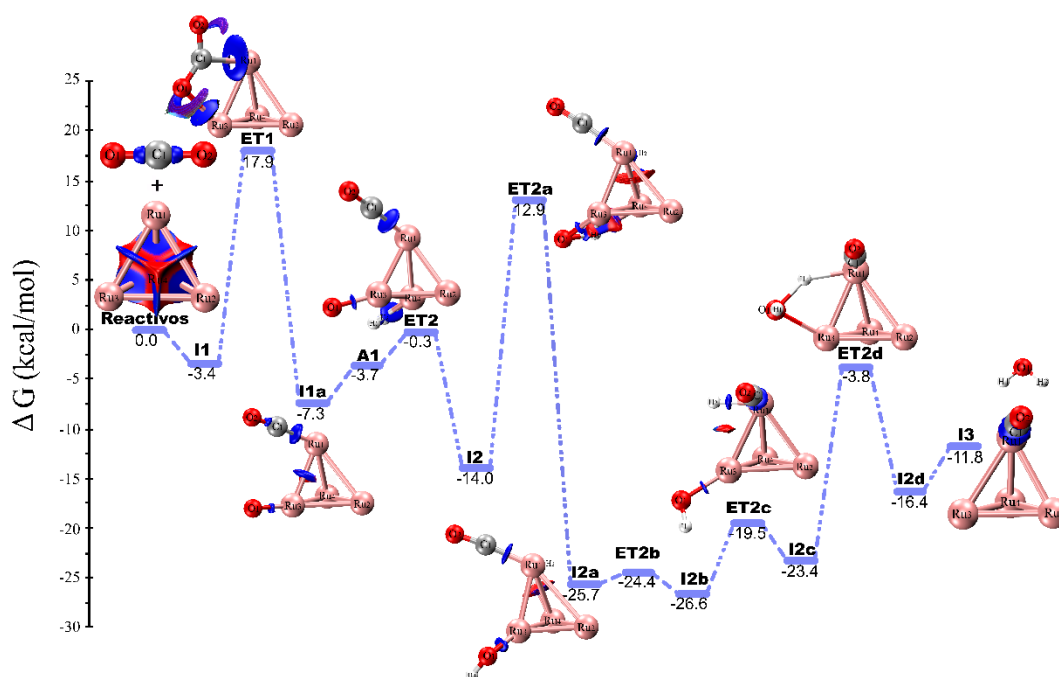


Figura 11 Adsorción de CO₂ y formación de la molécula de agua en Ru₄ a 0 K.

2.1.2 Segunda y tercera hidrogenación

Una vez que se encuentra el monóxido de carbono en el átomo de Ru(1) en forma apical, se observa un enlace Ru(1)–C(1) a 1.84 Å (Adams, et al.,2011), lo que genera un alargamiento con el resto de los enlaces del cúmulo metálico, siendo en promedio de 0.4 Å, respecto del cúmulo aislado. Es así como se realiza la adición del hidrógeno molecular (Figura 12), se obtuvo una estructura de mínima energía como un compuesto de adición (A2) en -13.2 kcal/mol, presentando enlaces en 1.59 y 1.63 Å entre H(1) – Ru(3), H(2)–Ru(3) respectivamente.

Mientras que el ET3 se localizó en un valor de $\Delta G = -12.0$ kcal/mol, con una frecuencia vibracional de -502 cm^{-1} . Respecto de la energía de Gibbs se observa que para intermediarios y compuesto de adición se observa que las interacciones son espontáneas.

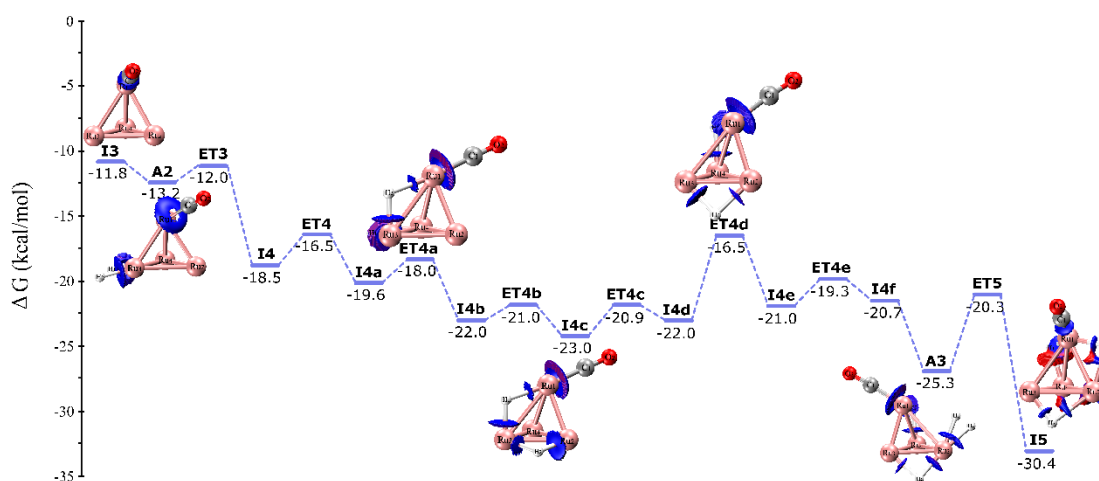


Figura 12 Segunda y tercera hidrogenación en Ru_4 a una temperatura de 0 K.

En esta segunda etapa la molécula de hidrógeno molecular favoreció energéticamente la interacción, por lo que, en el siguiente paso de la reacción, se lleva a cabo la migración y reordenamiento de los hidrógenos, dando pauta a la formación de siete intermediarios I4, I4a, I4b, I4c, I4d, I4e, I4f, y sus correspondientes estados de transición; los cuales presentaron una frecuencia de vibración negativa.

Por otra parte, la variación de energía entre cada reordenamiento de hidrógeno es en promedio inferior a 6 kcal/mol. Además, en los diferentes reacomodos se identifica preferentemente la formación de puentes, por ejemplo, en el ET4a, el átomo de H(1)

forma un puente con los átomos de Ru(3) y Ru(4), de tal manera que el hidrógeno 2 (H2) se coordina con los átomos Ru(1), y Ru(3) formando enlaces en un intervalo de 1.65 a 2.00 Å.

Por su parte, la interacción entre Ru(1)–CO no presenta modificación significativa respecto de la distancia de enlace por efecto de la hidrogenación. Referente al cálculo de la energía de Gibbs todos los intermediarios presentaron valores negativos, lo que da pauta a la formación de los estados de transición, permitiendo identificar la coordenada de reacción en cada uno de los pasos intermedios siendo esto indicativo de la espontaneidad previa a la formación del ET correspondiente.

De manera análoga a la primera hidrogenación se analizan los diferentes modos de coordinación al adicionar una nueva molécula de hidrógeno, obteniendo un compuesto de adición (A3) en -25.3 kcal/mol, por lo que este aducto y el intermediario I4f son los precursores del ET5 con una energía de $\Delta G = -20.3$ kcal/mol (Figura 12).

El proceso de esta tercera adición (Figuras 13 y 14), conlleva a la formación de una serie de intermediarios los cuales se identifican como I5, I5a, I5b, I5c, I5d, I5e, I5f, I5g, I5h, I5i, I5j, I5k, I5l, I5m, I5n, mientras que la coordenada de reacción se completa con los estados de transición correspondientes, esto es; ET5, ET5a, ET5b, ET5c, ET5d, ET5e, ET5f, ET5g, ET5h, ET5i, ET5j, ET5k, ET5l, ET5m, ET5n, ET5o.

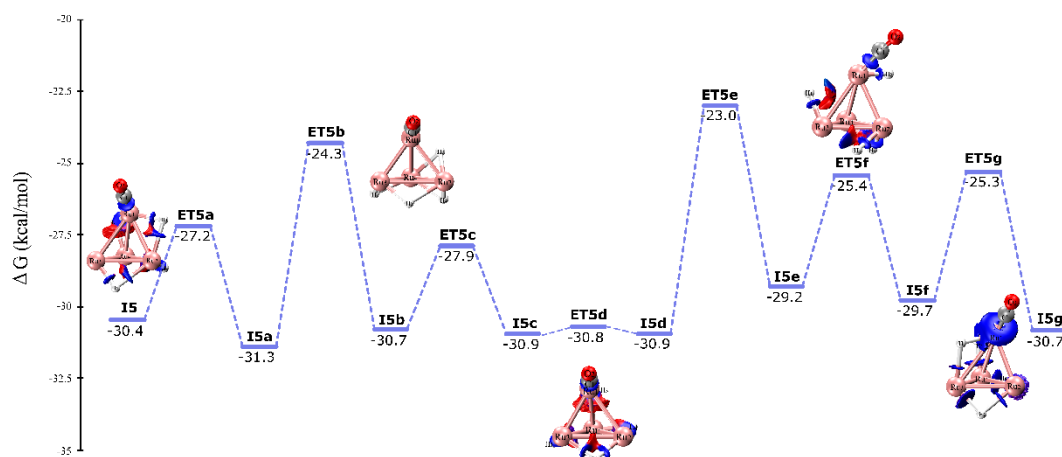


Figura 13 Reordenamiento de hidrógenos en Ru₄ a una temperatura de 0 K.

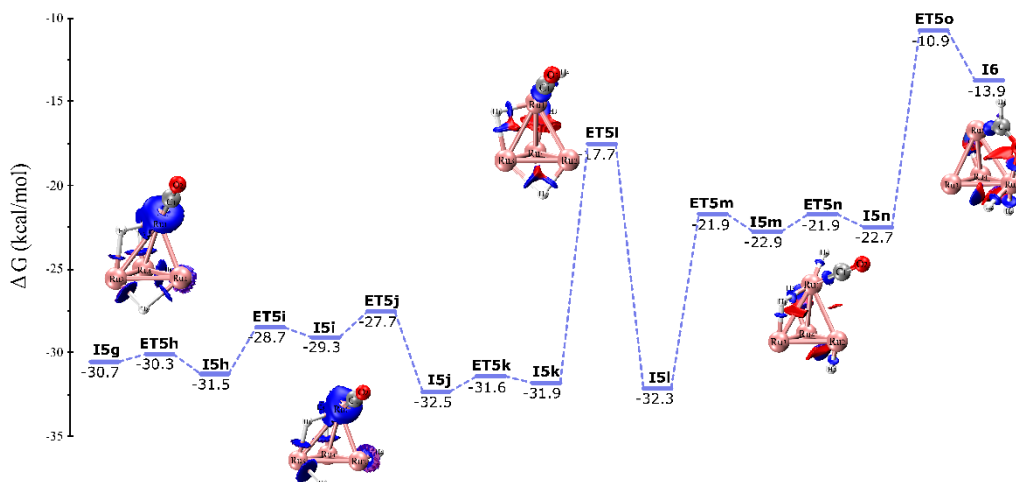


Figura 14 Reordenamiento de hidrógenos y migración del hidrogeno 4(H4) en Ru4 a una temperatura de 0 K.

Del reordenamiento de los hidrógenos se distingue un comportamiento similar en cada una de las coordenadas de reacción, esto es, la variación de la energía de activación en promedio entre intermediarios y ET es menor a 10 kcal/mol en todos los pasos. Todos los intermediarios presentaron valores de ΔG negativos y la distancia de enlace entre los átomos de rutenio e hidrógenos oscila entre 1.6 y 2 Å, distinguiéndose la formación de puentes.

Respecto del carbonilo no se presentaron interacciones que modifiquen la posición y distancia en el átomo de Ru(1), de los intermediarios I5 al I5n y de los estados de transición ET5 al ET5o. Sin embargo si se observa un cambio en las interacciones presentes en la formación del ET5o el cual tiene una frecuencia vibracional de -125 cm^{-1} (Figura 14) en el que el reordenamiento del hidrógeno 4 (H4), conlleva a la formación de enlaces de Ru(1) con C(1) y H(4) en 1.83 y 1.99 Å respectivamente.

Este reordenamiento en ET5o (Figura 15) da pauta a la formación del intermediario I6 con un ΔG de -13.9 kcal/mol , en el cual el carbonilo forma enlaces con los átomos de Ru(1) y Ru(2) por efecto del desplazamiento de H(4), los enlaces se identifican para Ru(1)–C(1) a 1.89 Å y Ru(2)–O2 a 2.18 Å, posteriormente en los intermediarios y estados de transición ET6, I6a, ET6a, I6b, ET6b, I6c, ET6c, I6d, ET6d, I6e y ET6e el reacomodo del C(1) y el O(2) y los reordenamientos de H(1), H(2), H(3) y H(4), son similares al que se presenta en I6.

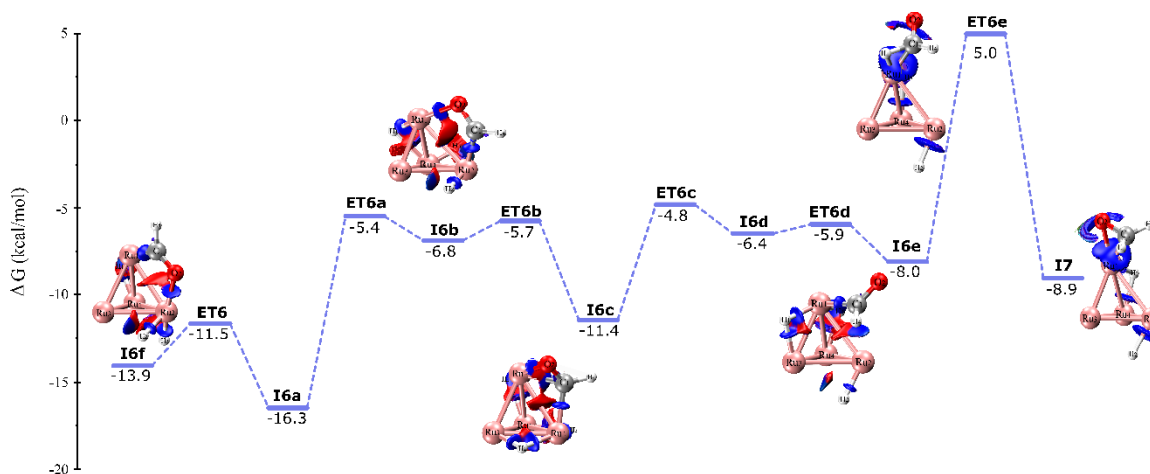


Figura 15 Migración de hidrógeno 1 (H1) en Ru_4 a una temperatura de 0 K.

Es en el intermediario I6c en el que el hidrógeno H(4), deja de interactuar con el cúmulo de rutenio, formando un enlace con el carbono del monóxido a 1.12 Å, este intermediario propicia la formación del ET6c a -4.8 kcal/mol, en el cual se observa la migración del hidrógeno H(4) para interactuar preferentemente con el carbono del CO. Al igual que en pasos previos la energía de Gibbs para todos los intermediarios fue negativa.

Posteriormente se obtiene I7 con un ΔG de -8.9 kcal/mol, en el cual se observa que a 1.11 Å y C(1)–H(1) a 1.10 Å. En este paso de reacción se localizaron 3 intermediarios y sus correspondientes estados de transición hasta llegar a la formación de I8 (Figura 16).

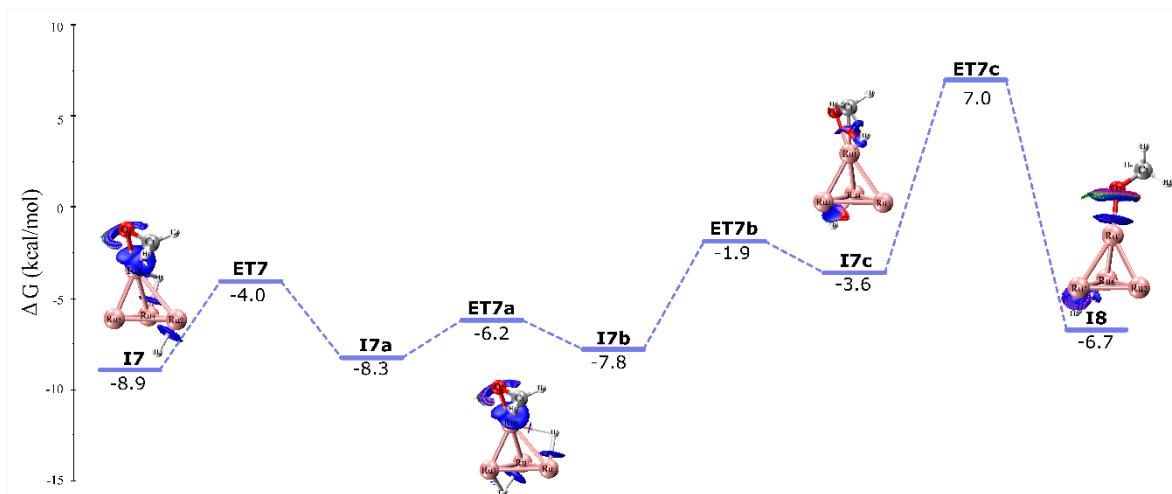


Figura 16 Migración de hidrógeno 3 (H3) en Ru₄ a una temperatura de 0 K.

2.1.3 Formación y abstracción del metanol a una temperatura de 0 K.

Mientras que en la formación del intermediario I8 a una ΔG de -6.7 kcal/mol, se distingue otro cambio relevante atribuido a la migración de H(1), ya que no forma ningún enlace con el cúmulo de rutenio, el hidrogeno 2 es el que va a interactuar con los átomos de la base del cúmulo Ru(3), Ru(4), propiciando la ruptura y formación de enlaces en puente con estos átomos, en cambio se tienen enlaces C(1)–H(1), C(1)–H(3) y C(1)–H(4) todos a una distancia de 1.10 \AA , los cuales van a formar un grupo metilo. Este intermediario I8 es precursor del ET8 (Figura 17), en esta coordenada de reacción se lleva a cabo la migración del hidrógeno 2 (H2), el cual va interactuando con cada uno de los átomos de rutenio de la base y de las caras hasta la formación del intermediario nueve (I9) con un $\Delta G = 13.3$ kcal/mol, en este paso se ha completado la migración de todos los hidrógenos los cuales se han unido a la molécula de CO.

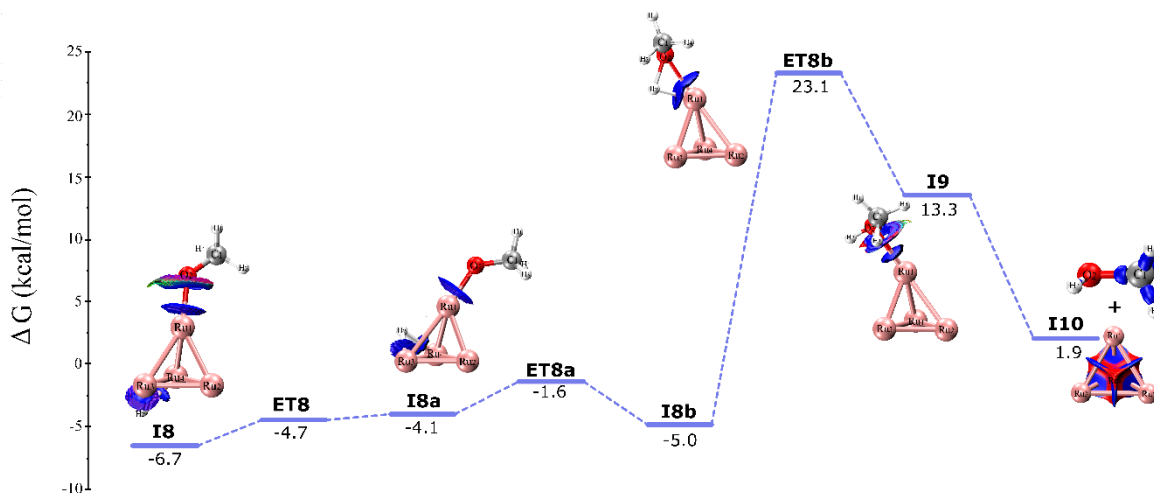


Figura 17 Formación y abstracción de metanol en Ru₄.

Finalmente se obtiene el alcohol primario metanol al separarse del cúmulo. Cabe destacar que todas las energías de Gibbs de los intermediarios antes de la formación del alcohol son negativos al igual que el proceso de desorción del alcohol primario como se muestra en la coordenada de reacción.

2.2 Adsorción de CO₂ e hidrogenación con efecto de temperatura

2.2.1 Primera hidrogenación a 673 K

La primera etapa se presenta en la Figura 18, se observa que no se presentan modificaciones estructurales en ninguno de los intermediarios o estados de transición con respecto al mecanismo a una temperatura de 0 K descrito previamente, pero si existe variación en los parámetros termodinámicos, generando así nuevos datos de energía para cada una de las estructuras involucradas. En comparación con el mecanismo a condiciones estándar se observa que las barreras energéticas incrementan su valor tanto en el proceso de adición del dióxido de carbono, la formación del aducto 1(A1) y en general en los estados de transición restantes, mostrando así que las condiciones estándar se encuentran favorecidas para esta etapa del mecanismo de reacción.

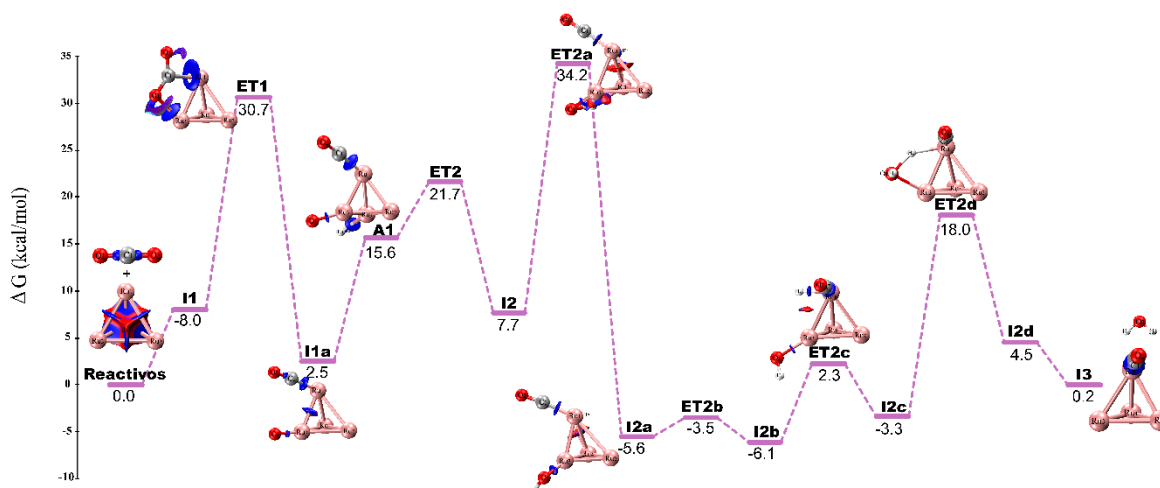


Figura 18 Adsorción de CO_2 y formación de la molécula de agua en Ru_4 a 673.15 K.

2.2.2 Segunda y tercera hidrogenación a 673 K

Al realizar la adición de una nueva molécula de hidrógeno (Figura 19), se obtienen los compuestos de adición A2, A3, así como el intermediario I4f los cuales son los precursores del ET5. Sin embargo, con la modificación de la temperatura nuevamente se muestra un aumento de todas las barreras energéticas entre cada reordenamiento de esta etapa, identificándose la mayor variación energética relacionada a la formación de los aductos (A2 y A3).

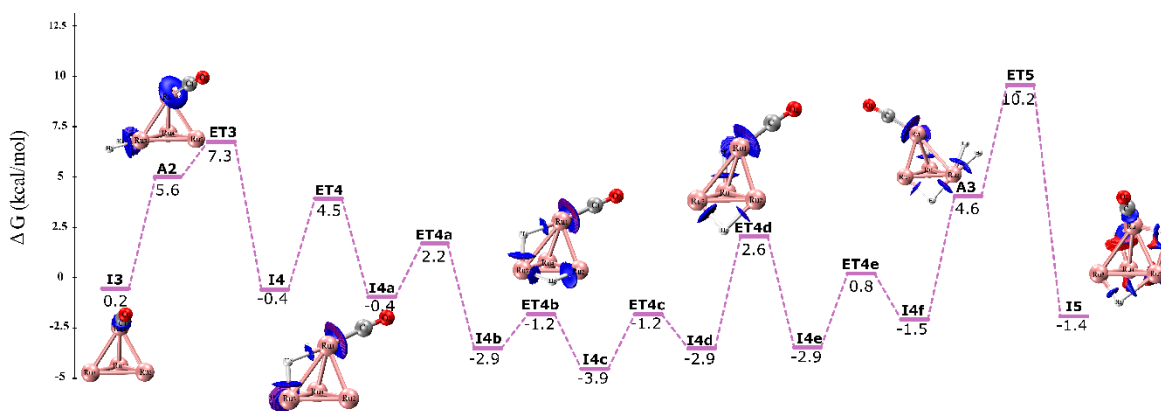


Figura 19 Segunda hidrogenación y tercera hidrogenación en Ru_4 a 673 K.

-Del reordenamiento de los hidrógenos (Figuras 20 y 21), se obtienen intermediarios y estados de transición análogos a los obtenidos a una temperatura de 0 K y el mecanismo es similar en cada una de las coordenadas de reacción.

También es conveniente indicar que el mecanismo con la variación de temperatura se mantiene la tendencia del incremento de las barreras energéticas, donde el agrandamiento de energía se refleja en los diversos estados de transición en donde se observan la formación de puentes de hidrógeno tales como en las estructuras ET5a, ET5f, ET5g, ET5h, ET5j, ET5k, ET5l y ET5o el cual corresponde a la migración del átomo de hidrógeno 4 (H4).

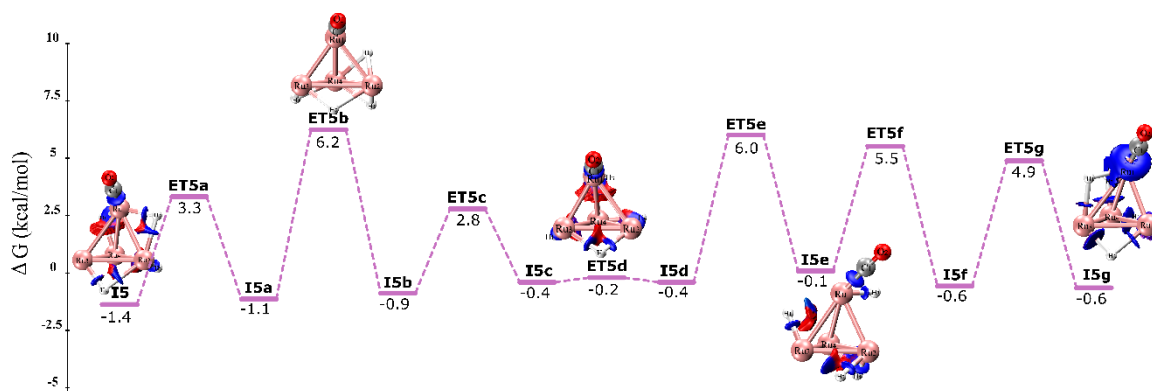


Figura 20 Reordenamiento de hidrógenos en Ru₄ a 673 K.

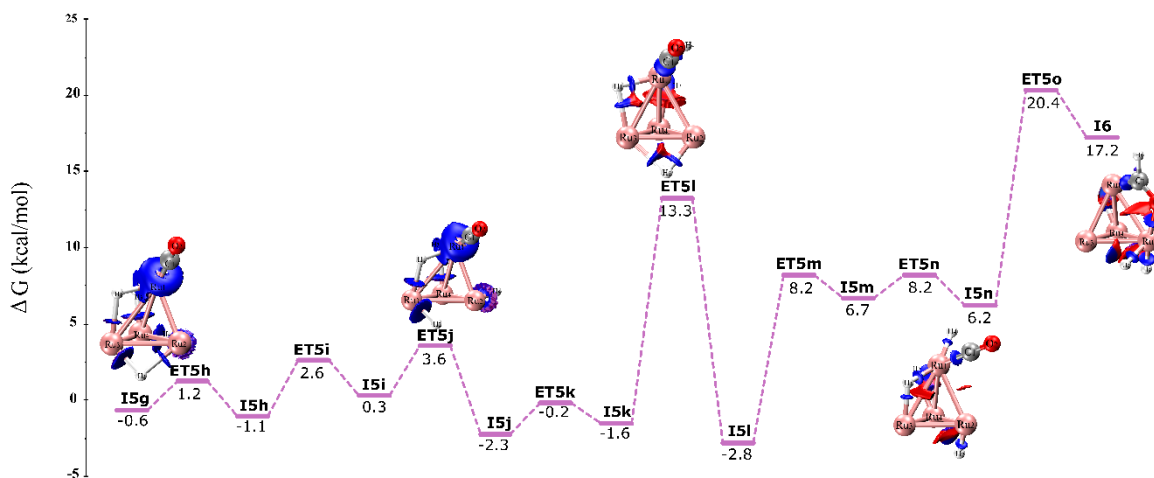


Figura 21 Reordenamiento de hidrógenos y migración del hidrógeno 4(H4) en Ru₄ a 673 K.

Mientras que en la Figura 22, el efecto de temperatura mantiene el incremento de la energía de la barrera energética predominantemente en la modificación de interacción entre el carbonilo y el cúmulo metálico, así como en el intermediario ET6e el cual posee 1.8 kcal/mol más con respecto a la energía de las condiciones estándar.

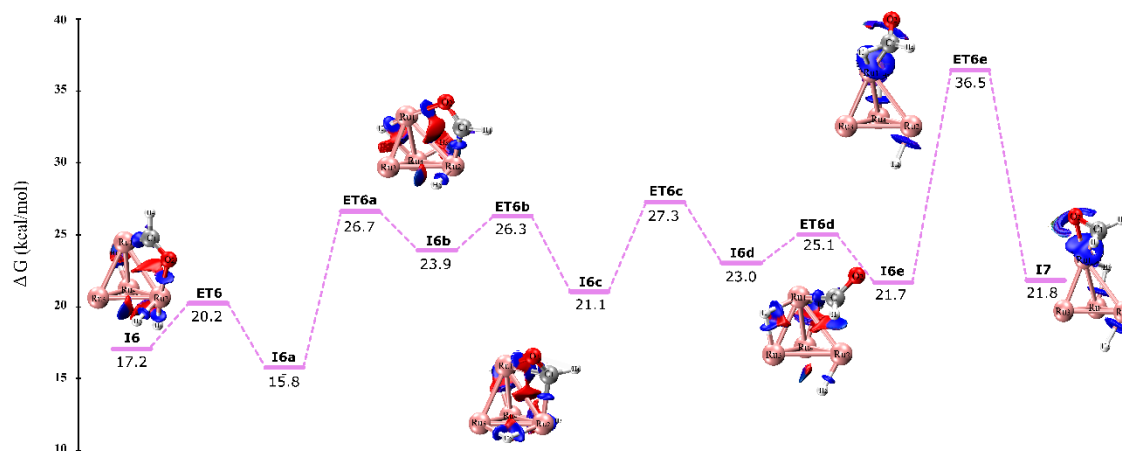


Figura 22 Migración de hidrógeno 1 (H1) en Ru_4 a 673 K.

A su vez, en la Figura 23, el mecanismo a 673 K presenta saltos energéticos mayores a los mostrados a condiciones estándar, esta etapa muestra una energía de activación en promedio de 7.1 kcal/mol entre intermediarios y ET, es decir 3.1 kcal/mol más en comparación con el promedio de la energía del mecanismo a condiciones estándar.

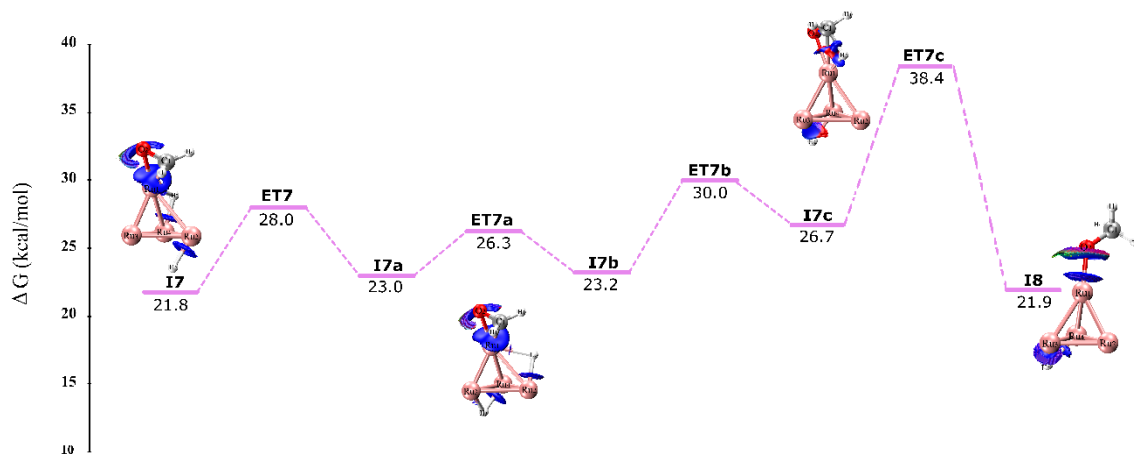


Figura 23 Migración de hidrógeno 3 (H3) en Ru_4 a 673 K.

2.2.3 Formación y abstracción del metanol a 673 K

Por último, en el mecanismo influenciado por la temperatura se corrobora (Figura 24) el incremento de las energías de activación, como se observa en la formación del ET8b, siendo este el paso de mayor importancia en esta etapa ya que consiste en la última migración de los átomos de hidrógeno para la formación del alcohol primario de interés.

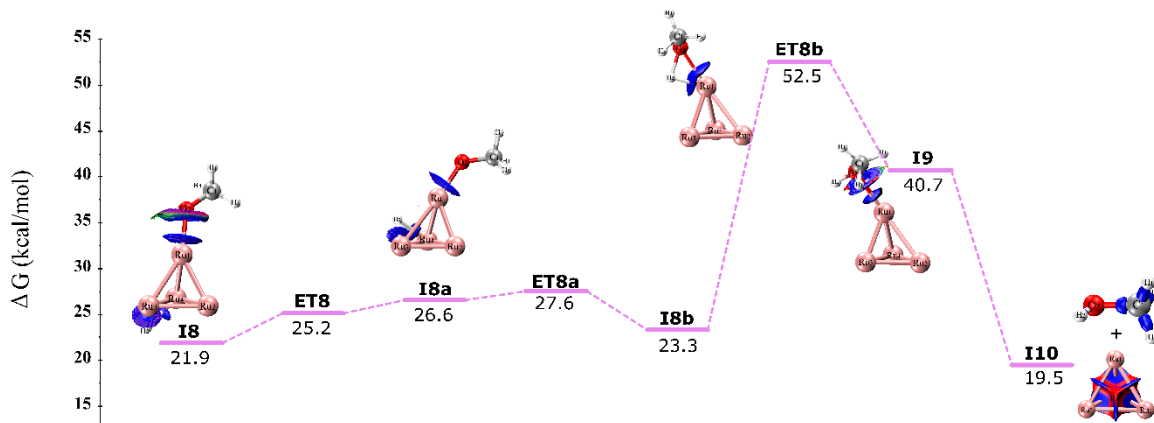


Figura 24 Formación y abstracción de metanol en Ru_4 bajo efecto temperatura (673 K).

A partir del estudio del mecanismo estudiado a una temperatura de 0 K y a una temperatura de 673 K, se observa la adsorción de la molécula de dióxido de carbono sobre los respectivos cúmulos metálicos. Esta adsorción se caracteriza por interacciones η^2 , evidenciadas mediante la formación de enlaces M-C y M-O. De manera similar, las moléculas de hidrógeno que se adicionan a la superficie del cúmulo metálico, también forman enlaces M-H.

A medida que avanza el mecanismo de reacción, las interacciones entre el fragmento orgánico y el cúmulo metálico se modifican constantemente, con el objetivo de completar la formación de la molécula de metanol.

Por ello, resulta relevante estudiar en detalle las interacciones entre el fragmento orgánico y los cúmulos metálicos. Este análisis se lleva a cabo mediante la herramienta IRI, así como a través del estudio de los parámetros topológicos de las estructuras involucradas en el mecanismo de reacción.

1. Análisis de interacciones en el cúmulo de Ru₄

El estudio de las interacciones del fragmento orgánico con el cúmulo metálico se realiza mediante un análisis de Indicador de Región de Interacción (IRI) y el análisis de los parámetros topológicos de las estructuras involucradas en el mecanismo de reacción.

El análisis IRI permite visualizar las regiones de interacción entre átomos, lo que facilita comprender la transición entre las interacciones químicas mediante la formación y ruptura de enlaces. Este análisis emplea un esquema de color con el fin de mostrar las regiones de interacción, esto con base en la distribución de la densidad electrónica ρ .

En el mecanismo de síntesis de metanol (Figura 25) se identifican los reactivos y productos, así como las estructuras de 3 aductos, 12 intermediarios y 11 estados de transición, estos se relacionan con; la adsorción, reducción de CO₂, adiciones de hidrógeno y migraciones de los átomos de hidrógeno al grupo carbonilo, por lo que en este contexto se procedió a realizar el análisis.

Para los intermediarios involucrados podemos observar que el análisis IRI permite visualizar isosuperficies de color azul entre el fragmento orgánico y el cúmulo metálico lo que representa interacciones del tipo covalentes, un ejemplo de ello se muestra dentro de interacciones intramoleculares mediante la formación de puentes de hidrógeno. Mientras que en las estructuras identificadas como estados de transición se pueden observar algunas zonas de color rojo, lo que nos indica un efecto del impedimento estérico relacionado a la ruptura y formación de enlaces. Por lo que estos resultados dan soporte al mecanismo propuesto.

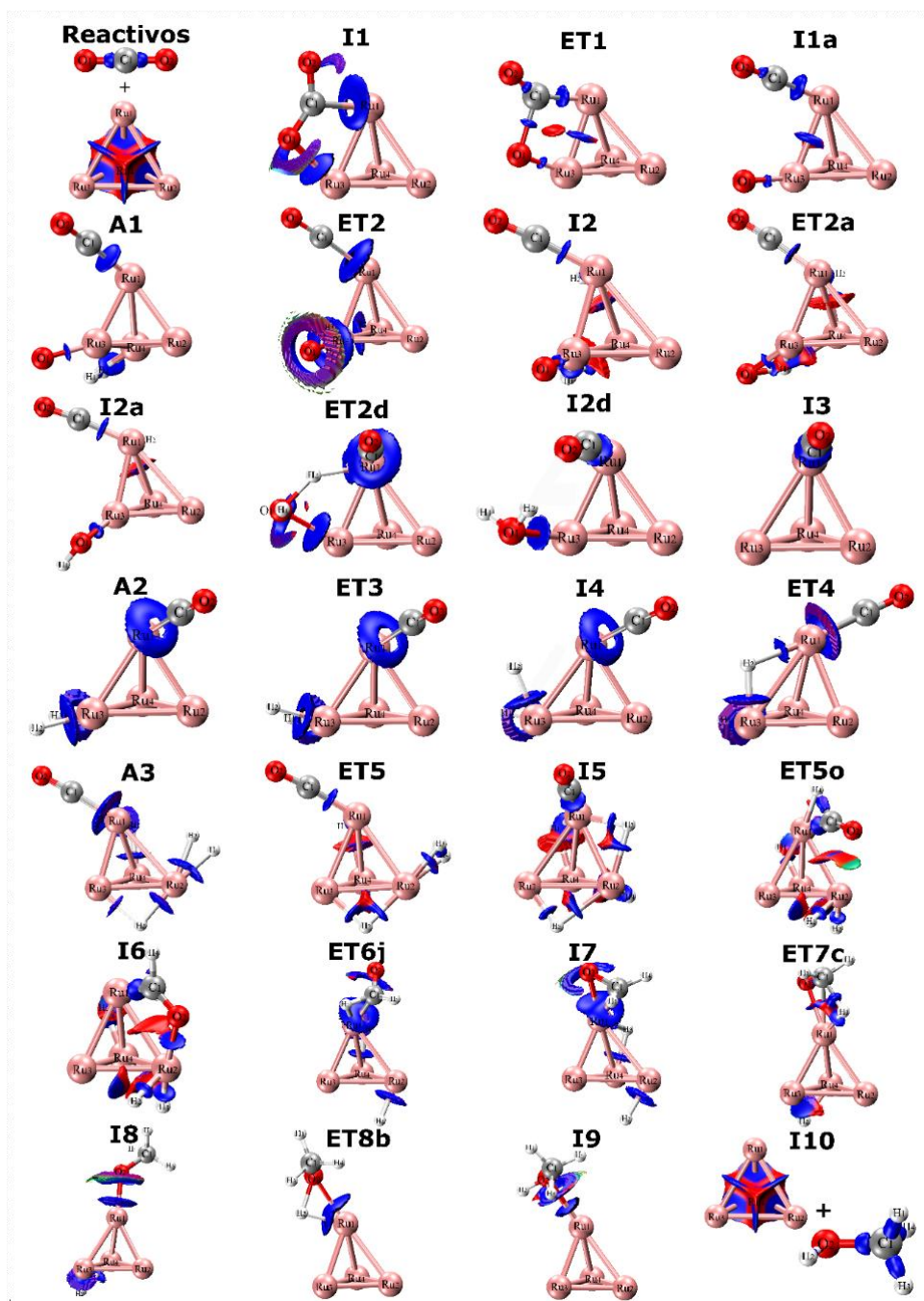


Figura 25 Estructuras principales del mecanismo de rutenio mostrando las isosuperficies de región de interacción.

CONCLUSIONES

La calibración del cúmulo metálico de Rutenio, mediante el análisis de diversos conformeros y el barrido de multiplicidades, permitió identificar al tetraedro como la estructura de mínima energía. Esto al obtener frecuencias positivas confirmando la estabilidad del cúmulo en comparación con el rombo y cuadrado.

Se propone un mecanismo para la síntesis de metanol basado en cálculos DFT, utilizando el nivel de teoría PBE/PBE/6-31+G** para los átomos de C, H y O, y la base de pseudopotencial LANL2DZ para los cúmulos metálicos, lo que permite una descripción adecuada del sistema estudiado.

La temperatura no modifica la estructura de los compuestos obtenidos como intermediarios y productos durante el mecanismo de reacción, sin embargo, se identifican cambios en los parámetros termodinámicos de la reacción.

El análisis IRI respalda el mecanismo propuesto al evidenciar interacciones covalentes entre el fragmento orgánico y el cúmulo metálico, representadas por isosuperficies azules, así como la formación de puentes de hidrógeno en interacciones intramoleculares. Además, la presencia de zonas rojas en los estados de transición indica impedimentos estéricos asociados a la ruptura y formación de enlaces.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.- Lelieveld, J., Pozzer, A., Pöschl, U., Fnais, M., Haines, A., & Münzel, T. (2020). Loss of life expectancy from air pollution compared to other risk factors: a worldwide perspective. *European Society of Cardiology*, 1-8.
- 2.- Brauer, M., Casadei, B., Harrington, R. A., Kovacs, R., Sliwa, K., & WHF Air Pollution Expert Group. (2021). Taking a stand against air pollution—The impact on cardiovascular disease: A joint opinion from the World Heart Federation, American College of Cardiology, American Heart Association, and the European Society of Cardiology. *Circulation*, 143(14), e800-e804.
- 3.-R. Anderson, T., Hawkins, E., & D. Jones, P. (2016). CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour*, 1-10.
- 4.- Lizano, O. B. (2013). Calentamiento global: “La máxima expresión de la civilización petrolifósil”. *Revista del CESLA*, (16), 35-68.
- 5.-Mondragón-Suárez, J., Sandoval-Villalazo, A., & Breña-Ramos, F. (2019). Calentamiento global: una secuencia didáctica. *Revista Mexicana de Física*, 52–57.
- 6.-National Aeronautics and Space Administration (NASA) USA, ClimateChange. (09 de marzo de 2026). Obtenido de <https://climate.nasa.gov/en-espanol/signos-vitales/dioxido-de-carbono/?intent=111>
- 7.- Zhang, X., Liu, L., Wang, J., Ju, X., Si, R., Feng, J., ... & Chen, P. (2023). The role of lanthanum hydride species in La₂O₃ supported Ru cluster catalyst for ammonia synthesis. *Journal of Catalysis*, 417, 382-395.
- 8.-Brix, F., Desbuis, V., Piccolo, L., & Gaudry, É. (2020). Tuning adsorption energies and reaction pathways by alloying: PdZn versus Pd for CO₂ hydrogenation to methanol. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(18), 7672-7678.
- 9.-Sun, K., Rui, N., Zhang, Z., Sun, Z., Ge, Q., & Liu, C. J. (2020). A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability. *Green Chemistry*, 22(15), 5059-5066.
- 10.-Ou, Z., Qin, C., Niu, J., Zhang, L., & Ran, J. (2019). A comprehensive DFT study of CO₂ catalytic conversion by H₂ over Pt-doped Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 819-834.
- 11.- Ou, Z., Ran, J., Niu, J., Qin, C., He, W., & Yang, L. (2020). A density functional theory study of CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/TiO₂ catalyst: The role of interfacial site. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(11), 6328-6340.
- 12.-Zheng, H., Narkhede, N., Han, L., Zhang, H., & Li, Z. (2020). Methanol synthesis from CO₂: a DFT investigation on Zn-promoted Cu catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 46(3), 1749-1769.
- 13.- Zhu, M., Ge, Q., & Zhu, X. (2020). Catalytic reduction of CO₂ to CO via reverse water gas shift reaction: recent advances in the design of active and selective supported metal catalysts. *Transactions of Tianjin University*, 26(3), 172-187

- 14.- González-Castaño, M., Dorneanu, B., & Arellano-García, H. (2021). The reversewater gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*, 6(6), 954-976.
- 15.- Alam, M., Yehliu, K., Sun, C., & Boehman, A. L. (2023). Fischer-Tropsch and other synthesized hydrocarbon fuels. In *Combustion Chemistry and the Carbon Neutral Future* (pp. 235-289). Elsevier.
- 16.- Van de Loosdrecht, J., Botes, F. G., Ciobica, I. M., Ferreira, A. C., Gibson, P., Moodley, D. J., ... & Niemantsverdriet, J. W. (2013). Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II: from elements to applications* (pp. 525-557). Elsevier.
- 17.- Levine, I. N. (2014). Cinética de reacciones. En I. N. Levine, Principios de Fisicoquímica (págs. 479-540). México, D.F.: McGrawHill
- 18.- Claramunt Vallespí, R. M., & Esteban Santos, S. (2017). Catálisis en química orgánica. Madrid: UNED
- 19.- Boy Cornils, & Wolfgang A. Herrmann. (2003). Concepts in homogeneous catalysis: the industrial view. *Journal of Catalysis*, 23–31.
- 20.- Wu, Y., Chen, L., Sun, P., Zhang, Q., Chen, Y., & Zheng, X. (2024). Heterogeneous catalytic reactions of in-situ generated bromide ions via hydrodehalogenation of tetrabromobisphenol A in advanced oxidation processes over palladium nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 340, 123213.
- 21.- Li, M., Yin, W., Pan, J., Zhu, Y., Sun, N., Zhang, X., ... & Wang, L. (2023). Hydrogen spillover as a promising strategy for boosting heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chemical Engineering Journal*, 144691.
- 22.- Villora-Picó, J. J., González-Arias, J., Pastor-Pérez, L., Odriozola, J. A., & Reina, T. R. (2024). A review on high-pressure heterogeneous catalytic processes for gas-phase CO₂ valorization. *Environmental Research*, 240, 117520.
- 23.- Friend, C. M., & Xu, B. (2017). Heterogeneous catalysis: a central science for a sustainable future. *Accounts of chemical research*, 50(3), 517-521.
- 24.- Liao, Q., Gao, R., Sun, F., Chong, R., Meng, Z., & Liu, W. (2024). A photo-enzyme coupled system for carbon dioxide conversion to solar fuel: The rate-matching and compatibility between photocatalysis and enzyme catalysis. *Journal of Cleaner Production*, 436, 140661.
- 25.- Wu, S., Snajdrova, R., Moore, J. C., Baldenius, K., & Bornscheuer, U. T. (2021). Biocatalysis: enzymatic synthesis for industrial applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(1), 88-119.
- 26.- Wade, L. G. (2014). Estructura y síntesis de los alcoholes. En L. Wade, Química Orgánica Volumen 1 (págs. 421-436). México: Pearson.

- 27.- Sun, X., Hao, J., Bao, S., Ye, X., Song, B., Zhang, X., & Yang, Y. (2024). A cation-ion conducting direct alcohol fuel cell: Establishing pH-asymmetric to simultaneous generate electricity and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 59, 825-832.
- 28.- Zakil, F., Kamarudin, S., & Basri, S. (2016). Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 841-852.
- 29.- Zhou, F., Yu, J., Wu, C., Fu, J., Liu, J., & Duan, X. (2023). The application prospect and challenge of the alternative methanol fuel in the internal combustion engine. *Science of The Total Environment*, 169708.
- 30.- Shi, J., Wang, B., & Hu, S. (2024). From photo-assisted methanol catalytic oxidation to direct methanol fuel cells: applications of semiconductors-based electrode. *Surfaces and Interfaces*, 103970.
- 31.- Yusri, I. M., Mamat, R., Najafi, G., Razman, A., Awad, O. I., Azmi, W. H., ... & Shaiful, A. I. M. (2017). Alcohol based automotive fuels from first four alcohol family in compression and spark ignition engine: A review on engine performance and exhaust emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77, 169-181.
- 32.- Liu, X., Wang, H., Zheng, Z., Liu, J., D. Reitz, R., & Yao, M. (2016). Development of a combined reduced primary reference fuel-alcohols (methanol/ethanol/propanols/butanols/n-pentanol) mechanism for engine applications. *Energy*, 542-558.
- 33.- Badwal, S., Giddey, S., Kulkarni, A., Goel, J., & Basu, S. (2015). Direct ethanol fuel cells for transport and stationary applications – A comprehensive review. *Applied Energy*, 80-103.
- 34.- Aguirre, V., Delgado, V., Anrango, M. J., Escobar, L., & Jaramillo, N. (2015). A partir de hidrocarburos de petróleo con enlaces dobles obtención de surfactantes, colorantes y solventes. *Ciencia*, 71-81
- 35.- Moreno Cedeño, G., Tellería Mata, N., Villanueva, S., & Henríquez, M. (2019). Tech note: technologies for the production of isopropyl alcohol (IPA). *Revista IngenieríaUC*, 119 – 124.
- 36.- Rojas Sarmiento, H. A., Castañeda Martínez, C., & Martínez Zambrano, J. J. M (2011). Hidrogenación de Cinamaldehído y Benzalacetona sobre catalizadores de Au, Ir y Au -Ir soportado en SiO₂. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 73-77.
- 37.- Rojas Sarmiento, H., Borda Guerra, G., Murcia Mesa, J., Mancipe Estevez, S., & Castañeda, C. (2010). Obtención catalítica del alcohol alílico. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 1-10.
- 38.- Rojas, H., Martínez, J., Brijaldo, M., & Passos, F. (2019). Producción de alcohol cinámico a partir de la hidrogenación selectiva de cinamaldehído usando catalizadores de oro soportados en óxidos metálicos. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.*, 539-549.
- 39.- Kumar, H. N., Mohana, N. C., Rakshith, D., Abhilash, M. R., Harini, B. P., & Satish, S. (2023). Bioprocessing of cellulosic waste biomass for ethanol production by *Chryseobacterium culicis* Bp16. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 33, 101081.
- 40.- Hlangwani, E., du Plessis, H. W., & Dlamini, B. C. (2024). The effect of selected Non-Saccharomyces yeasts and cold-contact fermentation on the production of low-alcohol marula fruit beer. *Heliyon*, 10(2).

- 41.- Larnaudie, V., Ferrari, M. D., & Lareo, C. (2022). Switchgrass as an alternative biomass for ethanol production in a biorefinery: Perspectives on technology, economics and environmental sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 158, 112115.
- 42.- Yan, M., Sun, C., Yu, J., Bai, J., Shen, H., Zhang, X., ... & Li, W. (2024). The promoting effect of electron beam irradiation on enzymatic saccharification and alcohol fermentation of sorghum meal: Related mechanisms. *Journal of Cereal Science*, 103878.
- 43.- Suárez-Machín, C., Garrido-Carralero, N. A., & Guevara-Rodríguez, C. A. (2016). Levadura *Saccharomyces cerevisiae* y la producción de alcohol. Revisión bibliográfica. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 50(1), 20-28.
- 44.- Quesada, J., Faba, L., Díaz, E., & Ordóñez, S. (2014). la biomasa como alternativa al petróleo para la obtención de productos químicos: acetona y etanol como moléculas plataforma. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5(2), 31-49.
- 45.- Dry, M. (2002). The Fischer-Tropsch process: 1950- 2000. *Catalysis Today* 71, 227-241.
- 46.- de Klerk, A. (2000). Fischer-tropsch process. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1-20.
- 47.- Araujo-Ferrer, S. C., De Almeida, A., Zabala, A., & Granados, A. (2013). Uso de catalizadores en los procesos Fischer-Tropsch. *Revista mexicana de ingeniería química*, 12(2), 257-269.
- 48.- Numpilai, T., Kidkhunthod, P., Cheng, C. K., Wattanakit, C., Chareonpanich, M., Limtrakul, J., & Witoon, T. (2021). CO₂ hydrogenation to methanol at high reaction temperatures over In₂O₃/ZrO₂ catalysts: Influence of calcination temperatures of ZrO₂ support. *Catalysis Today*, 375, 298-306.
- 49.- Bahruji, H., Bowker, M., Hutchings, G., Dimitratos, N., Wells, P., Gibson, E., ... & Lalev, G. (2016). Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of catalysis*, 343, 133-146.
- 50.- Wang, D., Bi, Q., Yin, G., Zhao, W., Huang, F., Xie, X., & Jiang, M. (2016). Direct synthesis of ethanol via CO₂ hydrogenation using supported gold catalysts. *Chemical Communications*, 52(99), 14226-14229.
- 51.- Yang, C., Mu, R., Wang, G., Song, J., Tian, H., Zhao, Z. J., & Gong, J. (2019). Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation. *Chemical science*, 10(11), 3161-3167.
- 52.- Frei, M. S., Capdevila-Cortada, M., García-Muelas, R., Mondelli, C., López, N., Stewart, J. A., ... & Pérez-Ramírez, J. (2018). Mechanism and microkinetics of methanol synthesis via CO₂ hydrogenation on indium oxide. *Journal of Catalysis*, 361, 313-321.
- 53.- Feng, Y., Wang, J., Ling, L., Hou, B., Zhang, R., Li, D., & Wang, B. (2022). Direct conversion of syngas to ethanol over Rh-based and Cu-based tandem catalyst: Effect of Cu crystal plane. *Fuel*, 313, 122981.

- 54.- Zhang, S., Liu, X., Shao, Z., Wang, H., & Sun, Y. (2020). Direct CO₂ hydrogenation to ethanol over supported Co₂C catalysts: Studies on support effects and mechanism. *Journal of Catalysis*, 382, 86-96.
- 55.- Dong, X., Li, F., Zhao, N., Xiao, F., Wang, J., & Tan, Y. (2016). CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental*, 191, 8-17.
- 56.- Li, M. M. J., Zeng, Z., Liao, F., Hong, X., & Tsang, S. C. E. (2016). Enhanced CO₂ hydrogenation to methanol over CuZn nanoalloy in Ga modified Cu/ZnO catalysts. *Journal of Catalysis*, 343, 157-167.
- 57.- Liang, X. L., Dong, X., Lin, G. D., & Zhang, H. B. (2009). Carbon nanotube-supported Pd-ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(3-4), 315-322.
- 58.- Bansode, A., & Urakawa, A. (2014). Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. *Journal of Catalysis*, 309, 66-70.
- 59.- Jensen, F. (2017). Introduction to computational chemistry, (pags. 232-236) JohnWiley & Sons.
- 60.- Xue, G., Jiao, Y., Li, X., Lin, T., Yang, C., Chen, S., ... & Beller, M. (2025). CO-Tolerant Heterogeneous Ruthenium Catalysts for Efficient Formic Acid Dehydrogenation. *Angewandte Chemie International Edition*, 64(4), e202416530
- 61.- Changhai L., Vijay N., Jens A., Martin M. (2006). Controlled synthesis of supported ruthenium catalysts for COoxidation by organometallic chemical vapor deposition. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162, 473-480.
- 62.- Khasu, M., Marquart, W., Kooyman, P. J., Drivas, C., Isaacs, M. A., Mayer, A. J., ... & Fischer, N. (2023). Empowering Catalyst Supports: A New Concept for Catalyst Design Demonstrated in the Fischer-Tropsch Synthesis. *ACS Catalysis*, 13(10), 6862-6872.
- 63.- Mohan, O., Trinh, Q. T., Banerjee, A., & Mushrif, S. H. (2019). Predicting CO₂ adsorption and reactivity on transition metal surfaces using popular density functional theory methods. *Molecular Simulation*, 45(14-15), 1163-1172.
- 64.- Kalered, E., Damas, G. B., Mäkie, P., Käll, P. O., Odén, M., & Ojamäe, L. (2023). Infrared Fingerprints of the CO₂ Conversion into Methanol at Cu (s)/ZrO₂ (s): An Experimental and Theoretical Study. *ChemCatChem*, e202300886.
- 65.- A.M. Koster, G. Geudtner, A. Alvarez-Ibarra, P. Calaminici, M.E. Casida, J. Carmona-Espindola, V.D. Dominguez, R. Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, A. de la Lande, F. Janetzko, J.M. del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. U. Reveles, J. Vasquez-Perez, A. Vela, B. Zuniga-Gutierrez, and D.R. Salahub, *deMon2k*, Version 6, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City (2018).
- 66.- Frisch M.J.E.A., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Nakatsuji H., Gaussian. 09 Revisión D. 01, 2014.
- 67.- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel. G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. NM Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylav, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenber M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.

Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., JE. Peralta, F. Ogla M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, U Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Ademo J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, GA Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox Gaussian 09 Revision E.01 Gaussian Inc., Wallingford CT (2016).

68.- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

69.- Perdew, J. P. (1997). Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3868.

70.- Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, 28, 213-222.

71.- Hehre, W. J., Ditchfield, R., & Pople, J. A. (1972). Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5), 2257-2261.

72.- Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 299-310.

73.- Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 270-283.

74.- Wadt, W. R., & Hay, P. J. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1), 284-298.

75.- Jiang, W., DeYonker, N. J., Determan, J. J., & Wilson, A. K. (2012). Toward accurate theoretical thermochemistry of first row transition metal complexes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(2), 870-885.

76.- Bader, R. F. W. (1990). International series of monographs on chemistry. *Atoms Mol. A Quantum Theory*, 22, 1566-1567.

77.- Bader, R. F. (1991). A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews*, 91(5), 893-928.

78.- Lu T., Chen F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comp. Chem.*, 33 (2012) 580-592

79.- Humphrey, W., Dalke, A. y Schulten, K., "VMD - Dinámica molecular visual", J. Molec. Graphics, 1996, vol. 14, págs. 33-38. Official site; Visual Molecular Dynamics. Disponible en: <https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>. Consultado el 13 de febrero de 2026.

80.- Bertin, V., Agacino, E., López-Rendon, R., & Poulain, E. (2006). The CO chemisorption on some active sites of Pd clusters: A DFT study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 769(1-3), 243-248.

- 81.- Zeinalipour-Yazdi, C. D., Cooksy, A. L., & Efstathiou, A. M. (2008). CO adsorption on transition metal clusters: Trends from density functional theory. *Surface science*, 602(10), 1858-1862.
- 82.- Winter, J. (2024). A Historical Perspective Review of the Environmental Pollution. *Science Insights*, 44(2), 1253-1261.
- 83.- Power, A. L., Tennant, R. K., Stewart, A. G., Gosden, C., Worsley, A. T., Jones, R., & Love, J. (2023). The evolution of atmospheric particulate matter in an urban landscape since the Industrial Revolution. *Scientific Reports*, 13(1), 8964.
- 84.- Anfilatov, A. A. (2020, April). Modernization of a tractor motor for diesel combustible and methanol. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1515, No. 4, p. 042098). IOP Publishing.

Anexo 1

Tabla 1A. Energías relativas a los reactivos del mecanismo completo de rutenio en kcal/mol donde ΔE es el cambio de la energía total, ΔH es el cambio de la entalpía a y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs esto a 298 K.

Name	ΔE kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔG kcal/mol
00_Reactivos	0.00	0.00	0.00
01_I1.log	-12.74	-12.86	-3.39
02_ET1.log	8.88	7.44	17.91
03_I1a.log	-15.20	-15.72	-7.34
04_A1.log	-20.23	-19.75	-3.71
05_ET2.log	-16.40	-18.11	-0.33
06_I2.log	-31.09	-31.64	-14.02
07_ET2a.log	-2.05	-4.21	12.95
08_I2a.log	-44.24	-42.12	-25.67
09_ET2b.log	-42.71	-41.25	-24.38
10_I2b.log	-45.42	-43.30	-26.57
11_ET2c.log	-38.65	-36.96	-19.46
12_I2c.log	-41.77	-39.74	-23.35
13_ET2d.log	-22.42	-21.41	-3.83
14_I2d.log	-39.04	-33.32	-16.37
15_I3.log	-22.56	-18.48	-11.78
16_A2.log	-32.43	-28.05	-13.15
17_ET3.log	-30.60	-27.12	-11.98
18_I4.log	-37.22	-33.12	-18.45
19_ET4.log	-36.46	-32.85	-16.47
20_I4a.log	-39.21	-34.83	-19.63
21_ET4a.log	-36.89	-33.96	-18.07
22_I4b.log	-40.88	-37.10	-22.01
23_ET4b.log	-39.06	-36.49	-20.99
24_I4c.log	-41.55	-38.12	-23.01
25_ET4c.log	-39.06	-36.49	-20.99
26_I4d.log	-40.88	-37.09	-22.00
27_ET4d.log	-33.92	-31.61	-16.56
28_I4e.log	-39.29	-35.50	-21.05
29_ET4e.log	-37.91	-35.01	-19.33
30_I4f.log	-39.42	-35.97	-20.74
31_A3.log	-53.62	-48.86	-25.29
32_ET5.log	-47.64	-44.23	-20.33
33_I5.log	-56.49	-53.43	-30.40
34_ET5a.log	-52.95	-51.08	-27.17
35_I5a.log	-58.21	-55.08	-31.30
36_ET5b.log	-49.88	-48.24	-24.28
37_I5b.log	-57.18	-54.28	-30.71
38_ET5c.log	-54.13	-51.88	-27.85
39_I5c.log	-58.77	-54.97	-30.88
40_ET5d.log	-56.88	-54.88	-30.85
41_I5d.log	-58.77	-54.98	-30.88
42_ET5e.log	-47.01	-45.89	-23.00
43_I5e.log	-55.93	-52.53	-29.24
44_ET5f.log	-51.92	-49.66	-25.39
45_I5f.log	-55.54	-52.85	-29.71







Name	ΔE kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔG kcal/mol
46_ET5g.log	-51.40	-49.03	-25.27
47_I5g.log	-57.87	-54.48	-30.74
48_ET5h.log	-57.58	-54.89	-30.26
49_I5h.log	-58.53	-55.39	-31.45
50_ET5i.log	-55.84	-53.13	-28.66
51_I5i.log	-55.88	-52.65	-29.28
52_ET5j.log	-55.28	-52.21	-27.71
53_I5j.log	-60.12	-56.42	-32.51
54_ET5k.log	-58.29	-56.23	-31.60
55_I5k.log	-59.68	-56.02	-31.98
56_ET5l.log	-45.28	-41.96	-17.68
57_I5l.log	-59.62	-55.61	-32.31
58_ET5m.log	-48.30	-45.42	-21.90
59_I5m.log	-49.52	-46.34	-22.92
60_ET5n.log	-48.30	-45.42	-21.90
61_I5n.log	-49.44	-45.55	-22.67
62_ET5o.log	-39.22	-35.35	-10.88
63_I6.log	-43.90	-38.42	-13.89
64_ET6.log	-41.01	-36.29	-11.50
65_I6a.log	-46.70	-41.47	-16.31
66_ET6a.log	-35.46	-30.32	-5.37
67_I6b.log	-36.00	-30.96	-6.77
68_ET6b.log	-34.80	-30.65	-5.69
69_I6c.log	-41.82	-36.80	-11.35
70_ET6c.log	-34.41	-29.75	-4.76
71_I6d.log	-35.09	-29.58	-6.42
72_ET6d.log	-34.88	-29.99	-5.88
73_I6e.log	-37.16	-31.36	-7.99
74_ET6e.log	-26.52	-19.40	4.97
75_I7.log	-41.94	-32.89	-8.93
76_ET7.log	-36.51	-28.77	-4.03
77_I7a.log	-41.52	-32.52	-8.25
78_ET7a.log	-39.11	-31.29	-6.20
79_I7b.log	-40.95	-32.05	-7.82
80_ET7b.log	-34.97	-26.48	-1.85
81_I7c.log	-36.74	-27.20	-3.57
82_ET7c.log	-26.43	-17.24	6.97
83_I8.log	-41.17	-28.79	-6.71
84_ET8.log	-39.23	-27.55	-4.70
85_I8a.log	-39.81	-27.76	-4.19
86_ET8a.log	-35.16	-23.92	-1.61
87_I8b.log	-39.30	-26.76	-5.00
88_ET8b.log	-11.50	0.58	23.08
89_I9.log	-24.11	-7.67	13.31
90_I10	-26.01	-10.87	1.85

Tabla 1B. Energías relativas a los reactivos del mecanismo completo de rutenio en kcal/mol donde ΔE es el cambio de la energía total, ΔH es el cambio de la entalpía a y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs esto a 673 K.

Name	ΔE kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔG kcal/mol
00 Reactivos	0.00	0.00	0.00
01 I1.log	-12.74	-12.86	8.01
02 ET1.log	8.88	7.44	30.71
03 I1a.log	-15.20	-15.72	2.52
04 A1.log	-20.23	-19.75	15.62
05 ET2.log	-16.40	-18.11	21.68
06 I2.log	-31.09	-31.64	7.65
07 ET2a.log	-2.05	-4.21	34.20
08 I2a.log	-44.24	-42.12	-5.59
09 ET2b.log	-42.71	-41.25	-3.48
10 I2b.log	-45.42	-43.30	-6.14
11 ET2c.log	-38.65	-36.96	2.27
12 I2c.log	-41.77	-39.74	-3.34
13 ET2d.log	-22.42	-21.41	18.05
14 I2d.log	-39.04	-33.32	4.54
15 I3.log	-19.14	-15.03	0.02
16 A2.log	-32.43	-28.05	5.58
17 ET3.log	-30.60	-27.12	7.32
18 I4.log	-37.22	-33.12	-0.04
19 ET4.log	-36.46	-32.85	4.51
20 I4a.log	-39.21	-34.83	-0.42
21 ET4a.log	-36.89	-33.96	2.24
22 I4b.log	-40.88	-37.10	-2.94
23 ET4b.log	-39.06	-36.49	-1.23
24 I4c.log	-41.55	-38.12	-3.97
25 ET4c.log	-39.06	-36.49	-1.23
26 I4d.log	-40.88	-37.09	-2.94
27 ET4d.log	-33.92	-31.61	2.62
28 I4e.log	-39.29	-35.50	-2.91
29 ET4e.log	-37.91	-35.01	0.77
30 I4f.log	-39.42	-35.97	-1.51
31 A3.log	-53.62	-48.86	4.62
32 ET5.log	-47.64	-44.23	10.16
33 I5.log	-56.49	-53.43	-1.37
34 ET5a.log	-52.95	-51.08	3.33
35 I5a.log	-58.21	-55.08	-1.14
36 ET5b.log	-49.88	-48.24	6.24
37 I5b.log	-57.18	-54.28	-0.88
38 ET5c.log	-54.13	-51.88	2.80
39 I5c.log	-58.77	-54.97	-0.40
40 ET5d.log	-56.88	-54.88	-0.20
41 I5d.log	-58.77	-54.98	-0.40
42 ET5e.log	-47.01	-45.89	6.01
43 I5e.log	-55.93	-52.53	0.09
44 ET5f.log	-51.92	-49.66	5.52
45 I5f.log	-55.54	-52.85	-0.57

Name	ΔE kcal/mol	ΔH kcal/mol	ΔG kcal/mol
46 ET5g.log	-51.40	-49.03	4.89
47 I5g.log	-57.87	-54.48	-0.64
48 ET5h.log	-57.58	-54.89	1.24
49 I5h.log	-58.53	-55.39	-1.07
50 ET5i.log	-55.84	-53.13	2.57
51 I5i.log	-55.88	-52.65	0.27
52 ET5j.log	-55.28	-52.21	3.58
53 I5j.log	-60.12	-56.42	-2.29
54 ET5k.log	-58.29	-56.23	-0.16
55 I5k.log	-59.68	-56.02	-1.57
56 ET5l.log	-45.28	-41.96	13.27
57 I5l.log	-59.62	-55.61	-2.80
58 ET5m.log	-48.30	-45.42	8.17
59 I5m.log	-49.52	-46.34	6.69
60 ET5n.log	-48.30	-45.42	8.18
61 I5n.log	-49.44	-45.55	6.24
62 ET5o.log	-39.22	-35.35	20.36
63 I6.log	-43.90	-38.42	17.23
64 ET6.log	-41.01	-36.29	20.21
65 I6a.log	-46.70	-41.47	15.77
66 ET6a.log	-35.46	-30.32	26.68
67 I6b.log	-36.00	-30.96	23.89
68 ET6b.log	-34.80	-30.65	26.28
69 I6c.log	-41.82	-36.80	21.06
70 ET6c.log	-34.41	-29.75	27.29
71 I6d.log	-35.09	-29.58	23.02
72 ET6d.log	-34.88	-29.99	25.07
73 I6e.log	-37.16	-31.36	21.72
74 ET6e.log	-26.52	-19.40	36.49
75 I7.log	-41.94	-32.89	21.77
76 ET7.log	-36.51	-28.77	27.97
77 I7a.log	-41.52	-32.52	22.98
78 ET7a.log	-39.11	-31.29	26.26
79 I7b.log	-40.95	-32.05	23.21
80 ET7b.log	-34.97	-26.48	30.02
81 I7c.log	-36.74	-27.20	26.72
82 ET7c.log	-26.43	-17.24	38.39
83 I8.log	-41.17	-28.79	21.93
84 ET8.log	-39.23	-27.55	25.19
85 I8a.log	-39.81	-27.76	26.62
86 ET8a.log	-35.16	-23.92	27.55
87 I8b.log	-39.30	-26.76	23.28
88 ET8b.log	-11.50	0.58	52.53
89 I9.log	-24.11	-7.67	40.67
90 I10	-26.01	-10.87	19.51

Estudio del mecanismo para obtener metanol a partir de CO A mechanistic study for obtaining methanol from CO

A. Reyes-Zambrano ^a, L.Á. Zárate-Hernández ^a, J. Cruz-Borbolla ^a, J. M. Vásquez-Pérez ^a, I. S. Ibarra-Ortega ^a
R. L. Camacho-Mendoza ^{a,*}

^a Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad del Conocimiento, km 4.5 Carretera Pachuca Tulancingo, C.P. 42184 Mineral de la Reforma Hidalgo, México

Resumen

Se realizó un estudio del mecanismo de la reacción de hidrogenación catalítica del monóxido de carbono (CO) para generar metanol con el cúmulo de rutenio tetranuclear (Ru₄), aplicando la teoría de funcionales de la densidad (TFD) con el funcional de intercambio y correlación PBE y la base orbital 6-31G** para los átomos de C, O, H y para el cúmulo de rutenio se utilizó la base con un potencial nuclear efectivo LANL2DZ. Las barreras energéticas inferiores a 27.5 kcal/mol y $\Delta G = -13.3$ kcal/mol demuestran que el mecanismo de reacción es favorable para generar metanol.

Palabras Clave: cúmulo, hidrogenación, catálisis, metanol, TFD.

Abstract

A mechanistic study of the catalytic hydrogenation of carbon monoxide for generating methanol with the tetranuclear cluster of ruthenium (Ru₄) was carried out, applying the density functional theory (DFT) with the exchange and correlation functional PBE and the orbital base 6-31G** for the C, O, H atoms and for the ruthenium cluster an effective core potential LANL2DZ was used. Energy barriers lower than 27.5 kcal/mol and $\Delta G = -13.3$ kcal/mol show a favorable reaction mechanism for the generation of methanol.

Keywords: cluster, hydrogenation, catalysis, methanol, DFT.

1. Introducción.

Las altas concentraciones de contaminantes en la atmósfera, tales como el monóxido de carbono (CO), han ocasionado el calentamiento global, esto proporciona un área de oportunidad en la investigación teórica y experimental que propicia la búsqueda de nuevas propuestas viables para la solución de este problema. En este contexto, la investigación sobre la transformación y recuperación de contaminantes presentes en el medio ambiente es un tema de interés (Al-Mamoori, *et al.*, 2017) (Wilberforce, *et al.*, 2021) (Abdelkareem, *et al.*, 2021).

Bajo esta premisa, una estrategia es estudiar la transformación del gas monóxido de carbono (CO) el cual se ha identificado como uno de los contaminantes del aire atmosférico, una de las opciones es mediante la producción de combustibles alternos a los hidrocarburos tradicionales, esto es la síntesis de alcoholes, los cuales se obtienen como producto de la reacción entre monóxido de carbono e hidrógeno

molecular (ecuación 1), el interés de esta transformación reside en que los alcoholes se consideran una fuente de energía sustentable y amigable con el medio ambiente.



En artículos previos tanto teóricos como experimentales se han presentado aportaciones relevantes acerca del mecanismo involucrado, a este respecto se discierne acerca de la ruta a seguir, esto es que en el paso inicial se realice la adsorción del CO, seguido de la hidrogenación o viceversa (Zeinalipour-Yazdi, *et al.*, 2008) (Ge, *et al.*, 2011) (Loveless, *et al.*, 2012). Por lo que con fundamento en investigaciones previas (Zeinalipour-Yazdi, *et al.*, 2008) (Loveless, *et al.*, 2012) y en el contexto de atrapar el contaminante de la atmósfera (CO), en este trabajo se plantea analizar la primera opción.

Por otra parte, se sabe que se requiere de un catalizador a fin de mejorar la eficiencia y rendimiento de reacción y una

*Autor para la correspondencia: rosa_camacho@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: re368299@uaeh.edu.mx (Angelly Reyes-Zambrano), luis_zarate@uaeh.edu.mx (Luis Ángel Zárate-Hernández), jcruz@uaeh.edu.mx (Julián Cruz-Borbolla), josemanuel_vasquez@uaeh.edu.mx (José Manuel Vásquez Pérez), israel_ibarra@uaeh.edu.mx (Israel Samuel Ibarra Ortega), rosa_camacho@uaeh.edu.mx (Rosa Luz Camacho-Mendoza).

alternativa es el uso de metales de transición, algunos de los que han funcionado como buenos catalizadores por ejemplo son; Ru, Pd, In, Pt, Cu (Ou, *et al.*, 2019) (Sun, *et al.*, 2020) (Zheng, *et al.*, 2020).

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo es realizar un estudio sistemático mediante la teoría de los funcionales de la densidad (TFD) de la hidrogenación de monóxido de carbono para obtener metanol utilizando el cúmulo tetranuclear de rutenio como catalizador.

2. Metodología computacional

La optimización total de productos, reactivos y estados de transición se realizó con el funcional de intercambio y correlación PBE, el cual ha sido reportado con buenos resultados (Ernzerhof & Scuseria, 1999) (Rangel, *et al.*, 2021), (y la base orbital 6-31G** (Hariharan & People, 1973) para los átomos de C, O, H y para el cúmulo de rutenio se utilizó un potencial de core efectivo LANL2DZ (Hay & Wadt, 1985), para el cúmulo metálico se realizó un barrido con diferentes multiplicidades ($m=2S+1$; con $S=0,1,2,3,4,5$) a fin de localizar el estado basal.

El cálculo de las frecuencias de vibración armónica se realizó para garantizar que los reactivos, intermediarios (I) y productos correspondan a un mínimo en la superficie de energía potencial (PES). Se realizó el cálculo de frecuencias en los estados de transición y se verificó que presentaran una frecuencia negativa (Jensen, 2007). Además, se calculó la coordenada de reacción intrínseca (IRC) con el objetivo de garantizar que cada estado de transición (ET) conecte correctamente con los reactivos y productos. La energía total (ΔE), el cambio de la entalpía (ΔH) y energía libre de Gibbs (ΔG) de todos los sistemas se muestran en la Tabla A1.

Se aplicó un criterio de convergencia para la energía total, minimizada hasta 10^{-6} u.a. (unidades atómicas), mientras que las geometrías se optimizaron con un umbral de 10^{-5} u.a. para la fuerza promedio empleando el programa Gaussian 09 (Frisch, *et al.*, 2008).

3. Estudio sistemático

3.1. Propiedades estructurales y electrónicas de las moléculas aisladas

El estado fundamental para el cúmulo de Ru4 fue una estructura tetraédrica con multiplicidad de nonete semejante a la obtenida en la literatura, (Zhang, *et al.*, 2004) (Bae, *et al.*, 2005), El cúmulo obtenido presentó distancias de enlace promedio de 2.46 Å, ángulos de 54°, y frecuencias positivas que corroboran la estabilidad del sistema (Figura 1). Los datos obtenidos están en concordancia con los reportados en la literatura (experimental 2.30 -2.75 Å) (Srivastava & Pahuja, 2014).

Por otra parte, de la optimización del monóxido de carbono (Figura 1) se obtuvo una longitud de enlace C1-O2 de 1.15 Å, un ángulo de 180° y una banda de absorción en 2122 cm^{-1} , los cuales son congruentes con reportes previos (Adams, *et al.*, 2011).

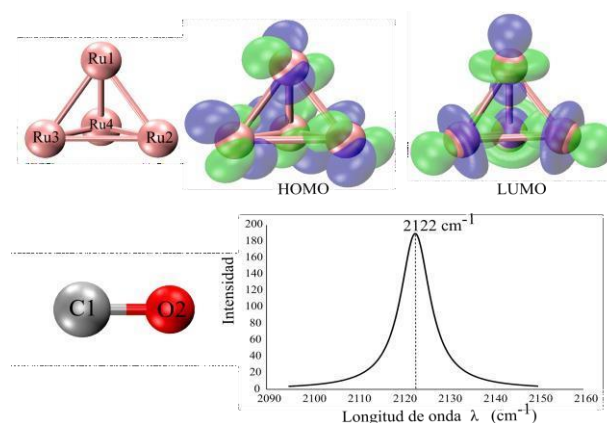


Figura 1: Moléculas aisladas Ru4 y CO.

3.2. Etapa 1: Adsorción de CO y primera hidrogenación

Inicialmente se realizó la adsorción del monóxido de carbono en el átomo apical Ru1, propiciando el primer paso de la reacción, (Figura 2), y la formación de un intermediario uno (I1) con una energía libre de Gibbs de -30.9 kcal/mol, esta interacción produce la formación de un enlace a Ru1-C1 a 1.84 Å (Adams, *et al.*, 2011), además se genera un ligero alargamiento de 0.4 Å en los enlaces de Ru1-Ru2 y Ru1-Ru3 con respecto del cúmulo aislado.

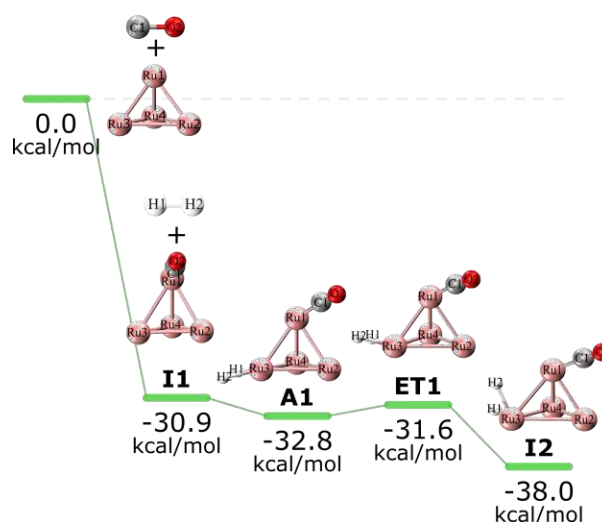


Figura 2: Adsorción de CO y primera hidrogenación, valores de ΔG en kcal/mol

Posteriormente se realiza la adición del hidrógeno molecular (Figura 2), explorando todas las posibilidades de unión metal-ligante como son; coordinarse solamente a uno de los átomos de rutenio del cúmulo, o bien a dos de ellos, o a uno de ellos y al carbonilo (Figura A1), de las cuales se obtuvo una estructura de mínima energía que se identifica como un compuesto de adición (A1) con un valor de $\Delta G = -32.8$ kcal/mol, presentando enlaces en 1.59 y 1.63 Å entre H1-Ru3, H2-Ru3 respectivamente. Mientras que el estado de transición ET1 se localizó en un valor de $\Delta G = -31.6$ kcal/mol, con una frecuencia vibracional de -498 cm^{-1} .

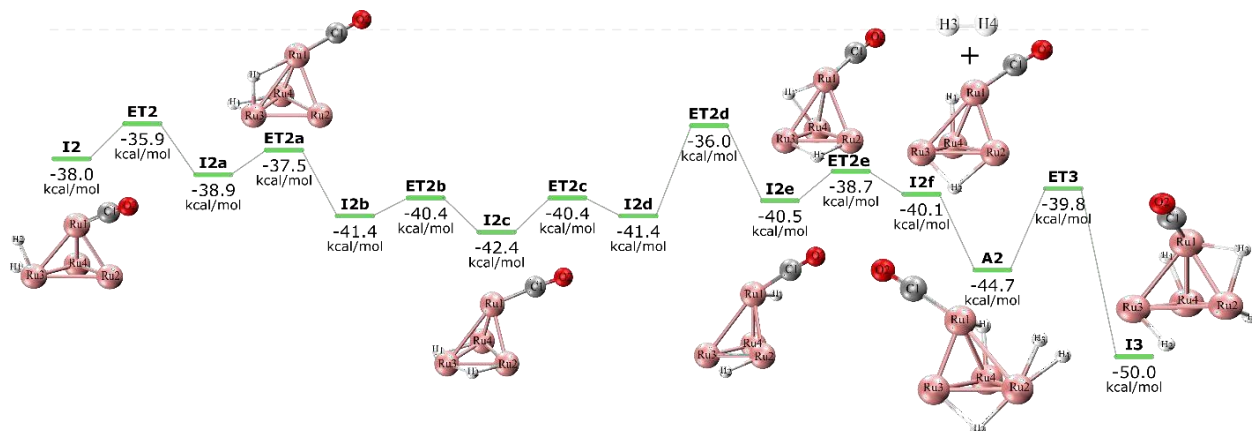


Figura 3: Reordenamiento de H₁ y H₂ y segunda hidrogenación, valores de ΔG en kcal/mol

La primera etapa del mecanismo se ve favorecida energéticamente por la adición del hidrógeno molecular. Para el siguiente paso de la reacción se lleva a cabo la migración y reacomodo de los hidrógenos (Figura 3), dando pauta a la formación de los siete intermediarios I2, I2a, I2b, I2c, I2d, I2e y I2f, y sus respectivos estados de transición; los cuales presentaron una frecuencia vibracional negativa; ET2 = -64 cm^{-1} , ET2a = -476 cm^{-1} , ET2b = -289 cm^{-1} , ET2c = -289 cm^{-1} , ET2d = -438 cm^{-1} , ET2e = -237 cm^{-1} . La variación de energía en el reordenamiento de hidrógenos es inferior a 5.47 kcal/mol.

Además, en los diferentes reacomodos se identifica preferentemente al hidrógeno coordinado en forma de puente a dos átomos de Ru, por ejemplo, en el intermediario I2c, el átomo de H1 forma un puente con los átomos de Ru3 y Ru4, de la misma manera el hidrógeno 2 (H2) se coordina con los átomos Ru2 y Ru3. Mientras que la interacción entre Ru1-CO no presenta modificación significativa respecto de la distancia de enlace por efecto de la hidrogenación.

Por otra parte, los intermediarios I2b así como I2c, tienen valores de ΔG de -41.4 y -42.4 kcal/mol respectivamente, indicando espontaneidad en estas etapas de reacción previas a la segunda hidrogenación.

3.3. Etapa 2: Segunda hidrogenación

De manera análoga a la primera hidrogenación se analizan los diferentes modos de coordinación al adicionar una nueva molécula de hidrógeno (Figura 3), llevando a obtener un compuesto de adición (A2) en -44.7 kcal/mol, por lo que este aducto es el precursor del estado de transición ET3 con una energía de activación de 4.9 kcal/mol.

Esta segunda adición (Figuras 4 y 5) conlleva a la formación de una serie de intermediarios los cuales se identifican como I3, I3a, I3b, I3c, I3d, I3e, I3f, I3g, I3h, I3i, I3j, I3k, I3l, I3m, I3n, I3o, I3p, mientras que la coordenada de reacción se completa con los estados de transición correspondientes.

Del reordenamiento de los hidrógenos se distingue un comportamiento similar en cada una de las coordenadas de reacción, esto es, la variación de la energía de activación entre intermediarios y estado de transición es menor a 9.0 kcal/mol en todos los pasos

Todos los intermediarios presentaron valores de ΔG negativos y la distancia de enlace entre los átomos de rutenio

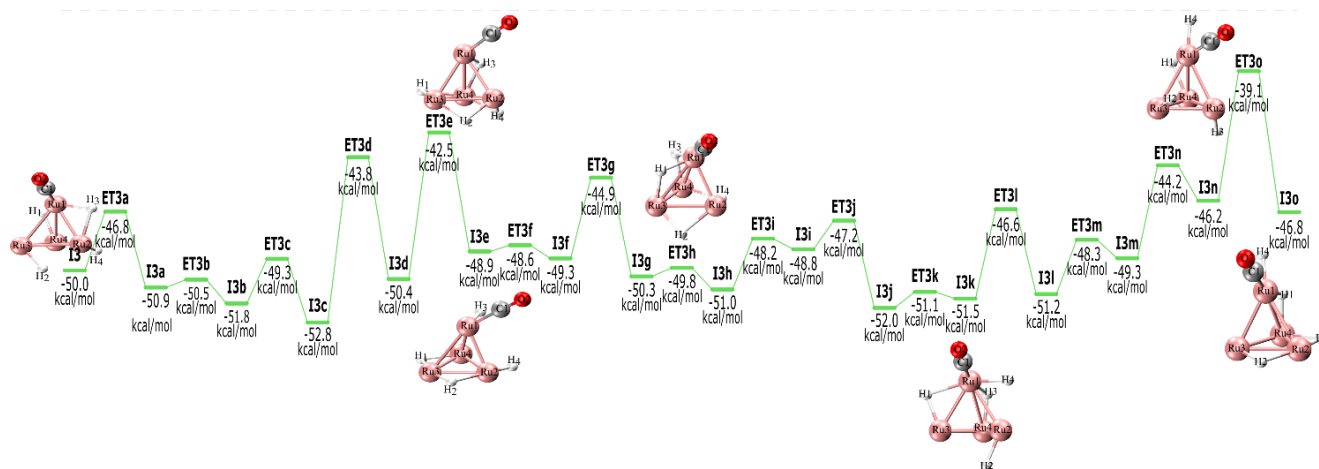


Figura 4: Segunda hidrogenación y reordenamiento de hidrógenos, valores de ΔG en kcal/mol

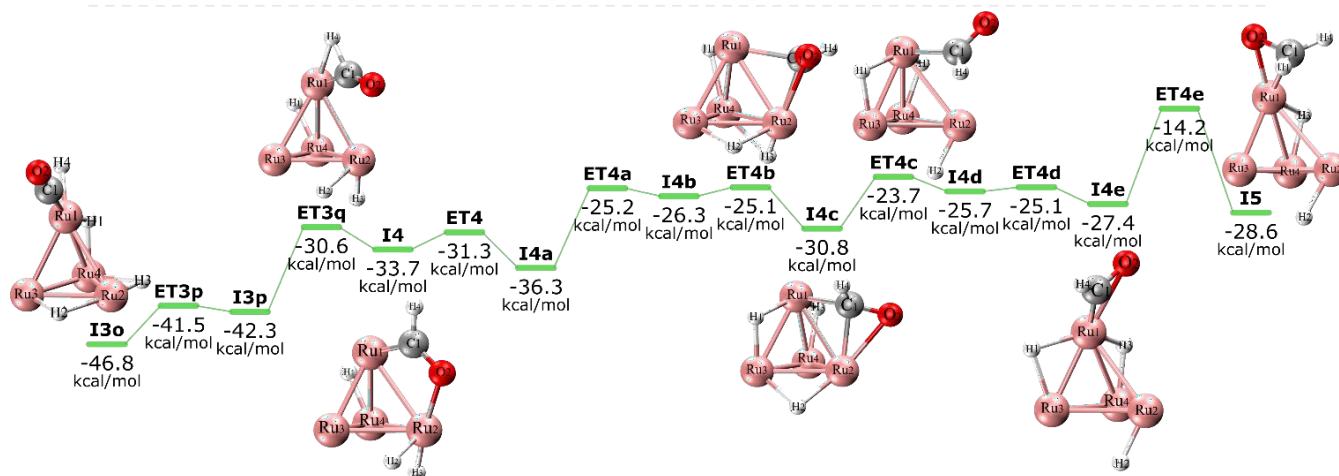


Figura 5. Reordenamiento de CO y migración de los hidrógenos (H₁, H₂), valores de ΔG en kcal/mol

e hidrógenos oscila entre 1.6 y 2.0 Å, presentando hidrógenos coordinados en tipo puente a los átomos de Ru. Mientras que el carbonilo unido al átomo de Ru1 no presentó modificación significativa en su posición y distancia.

En el estado de transición ET3q que presenta una frecuencia vibracional de -119 cm^{-1} se puede observar la ruptura del enlace Ru1–H4 y la formación de los enlaces C1–H4 y O2–Ru2 formando el intermediario I4 con un valor de $\Delta G = -33.7 \text{ kcal/mol}$, la distancia de enlace Ru1–C1 fue de 1.89 Å y Ru2–O2 de 2.18 Å.

Posteriormente del intermediario I4 al I4c se observan el reacomodo de hidrógenos con barreras de energía inferiores a 11.02 kcal/mol, del intermediario I4c al I4e se observa el reacomodo del carbonilo, migrando del Ru2 al Ru1 con barreras de energía inferiores a 7.15 kcal/mol.

Es el intermediario I4e el precursor de la ruptura del enlace de hidrógeno H1 con el átomo de rutenio Ru1, formando un enlace con el carbono a 1.12 Å que se observa en el intermediario I5, esta transformación ocurre a través del estado de transición ET4e con una energía de activación de 13.2 kcal/mol.

El intermediario I5 presentó un valor de $\Delta G = -28.6 \text{ kcal/mol}$, en el cual se observa (Figura 5) que los hidrógenos H1 y H4 forman enlaces con el carbono, la distancia de enlace C1–H1 fue de 1.11 Å y C1–H4 de 1.10 Å.

3.4. Etapa 3: Formación y abstracción de metanol

En la Figura 6 se puede observar la formación del enlace C1–H3 con una energía de activación de 10.6 kcal/mol para el paso determinante (I5c a ET5c) dando pauta a la formación del intermediario I6 a una ΔG de -25.9 kcal/mol , se obtuvieron distancias de enlace promedio C–H de 1.11 Å correspondientes a la formación del grupo metilo.

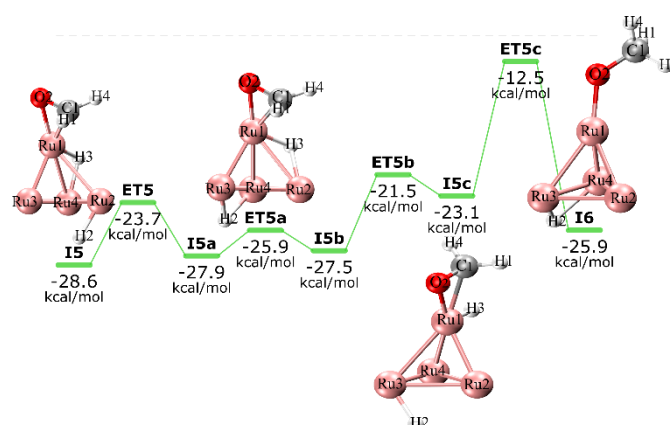


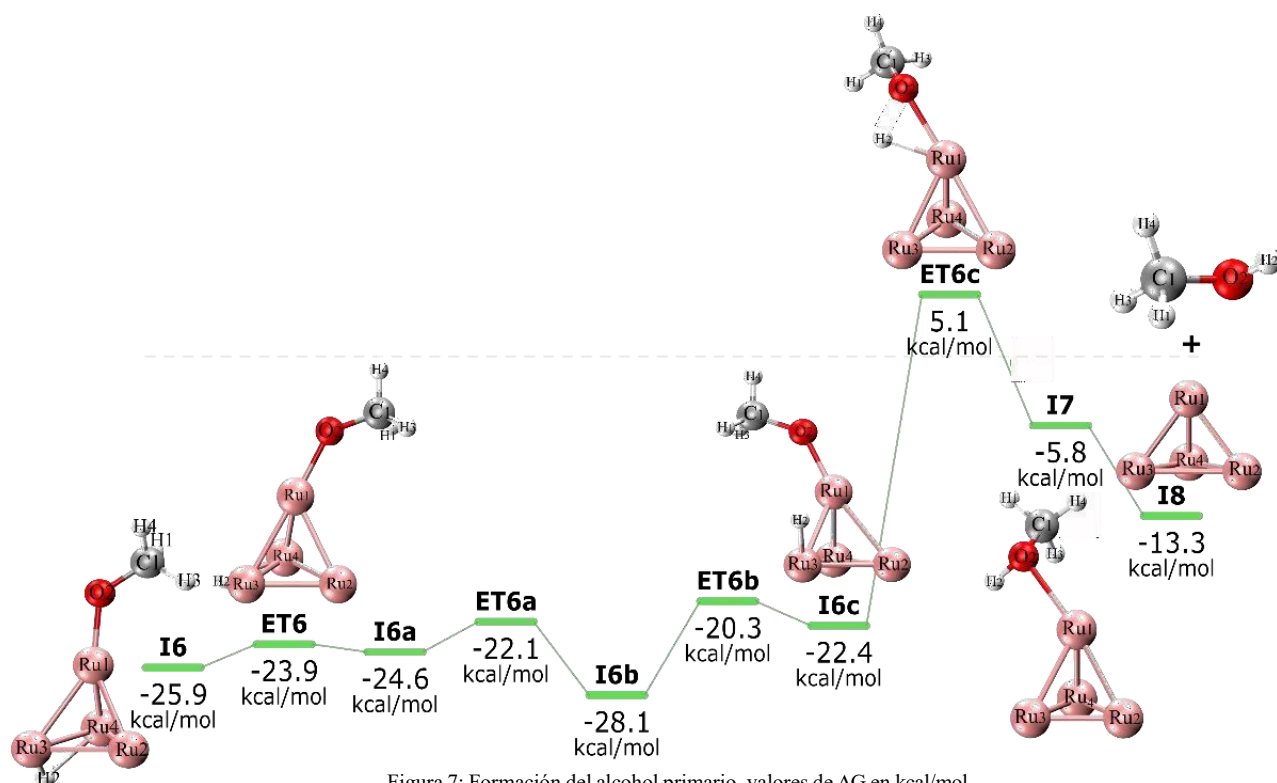
Figura 6: Migración del hidrógeno para obtención de grupo metilo, valores de ΔG en kcal/mol

Finalmente, en la Figura 7 se puede apreciar la formación de metanol mediante la migración del hidrógeno H2 al átomo de oxígeno, siendo el paso determinante de la reacción (I6c a ET6c) con una energía de activación de 27.5 kcal/mol dando lugar al intermediario I7 con un $\Delta G = -5.8 \text{ kcal/mol}$, en este paso se ha completado la formación de metanol unido al cúmulo metálico el cual se desprende espontáneamente del cúmulo con un $\Delta G = -7.5 \text{ kcal/mol}$.

4. Conclusiones

Se realizó un estudio sistemático del mecanismo de reacción para la obtención de metanol con la teoría de funcionales de la densidad obteniendo barreras energéticas menores a 27.5 kcal/mol, $\Delta G = -13.3 \text{ kcal/mol}$ y $\Delta H = -29.0 \text{ kcal/mol}$ para la reacción global siendo exergónica y exotérmica.

La coordenada de reacción intrínseca nos permite identificar de manera inequívoca los intermediarios de reacción.

Figura 7: Formación del alcohol primario, valores de ΔG en kcal/mol

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por los recursos otorgados y el tiempo de cómputo.

A.R.Z. agradece a CONACYT por la beca otorgada No. 813388.

Los autores agradecen al sistema Nacional de Investigadores (SNI-México) por el estímulo otorgado

Referencias

- Abdelkareem, M. A., Lootah, M. A., Sayed, E. T., Wilberforce, T., Alawadhi, H., Yousef, B. A., & Olabi, A. G. (2021). Fuel cells for carbon capture applications. *Science of The Total Environment*, 769, 144243. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144243
- Adams, B. D., Asmussen, R. M., Chen, A., & Mawhinney, R. C. (2011). Interaction of carbon monoxide with small metal clusters: a DFT, electrochemical, and FTIR study. *Canadian Journal of Chemistry*, 89(12), 1445-1456. DOI: 10.1139/v11-120
- Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A., & Rezaei, F. (2017). Carbon capture and utilization update. *Energy Technology*, 5(6), 834-849. DOI:10.1002/ente.201600747
- Bae, Y. C., Osanai, H., Kumar, V., & Kawazoe, Y. (2005). Atomic structures and magnetic behavior of small ruthenium clusters. *Materials transactions*, 46(2), 159-162. DOI: 10.2320/matertrans.46.159
- Ernzerhof, M., & Scuseria, G. E. (1999). Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *The Journal of chemical physics*, 110(11), 5029-5036. DOI: 10.1063/1.478401
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., & Fox, D. J. (2016). *Gaussian 09, Revision A. 02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT
- Ge, G. X., Yan, H. X., Jing, Q., & Luo, Y. H. (2011). Theoretical study of hydrogen adsorption on ruthenium clusters. *Journal of Cluster Science*, 22(3), 473-489. DOI: 10.1007/s10876-011-0395-1
- Hariharan, P. C., & Pople, J. A. (1973). The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theoretica chimica acta*, 28(3), 213-222. DOI: 10.1007/bf00533485
- Hay, P. J., & Wadt, W. R. (1985). Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *The Journal of chemical physics*, 82(1), 270-283. DOI: 10.1063/1.448799.
- Jensen, F. (2007) *Introduction to Computational Chemistry Second Edition* Ed. John Wiley & Sons. Cap.12. Pags. 416-417.
- Loveless, B. T., Buda, C., Neurock, M., & Iglesia, E. (2013). CO chemisorption and dissociation at high coverages during CO hydrogenation on Ru catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 135(16), 6107-6121. DOI: 10.1021/ja311848e
- Ou, Z., Qin, C., Niu, J., Zhang, L., & Ran, J. (2019). A comprehensive DFT study of CO₂ catalytic conversion by H₂ over Pt-doped Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(2), 819-834. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.008
- Rangel P. U. J., Zárate H. L. A., Camacho, M. R. L., González, M., & Cruz, B. J. (2021). Estudio TFD de cúmulos de Pt-Ir con geometría prisma triangular. *Pádi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*. DOI: 10.29057/icbi.v9iEspecial2.7996
- Srivastava, S., & Pahuja, A. (2014). Magnetic properties of small ruthenium clusters in fullerene cage—A DFT study. *International Journal of Modern Physics B*, 28(27), 1450184. DOI: 10.1142/s0217979214501847
- Sun, K., Rui, N., Zhang, Z., Sun, Z., Ge, Q., & Liu, C. J. (2020). A highly active Pt/In₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol with enhanced stability. *Green Chemistry*, 22(15), 5059-5066. DOI: 10.1039/d0gc01597k
- Wilberforce, T., Olabi, A. G., Sayed, E. T., Elsaid, K., & Abdelkareem, M. A. (2021). Progress in carbon capture technologies. *Science of The Total Environment*, 761, 143203. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143203
- Zhang, W., Xiao, L., Hirata, Y., Pawluk, T., & Wang, L. (2004). The simple cubic structure of Ir clusters and the element effect on cluster structures. *Chemical physics letters*, 383(1-2), 67-71. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.11.005

Zeinalipour-Yazdi, C. D., Cooksy, A. L., & Efstathiou, A. M. (2008). CO adsorption on transition metal clusters: trends from density functional theory. *Surface science*, 602(10), 1858-1862. DOI: 10.1016/j.susc.2008.03.024

Zheng, H., Narkhede, N., Han, L., Zhang, H., & Li, Z. (2020). Methanol synthesis from CO₂: a DFT investigation on Zn-promoted Cu catalyst. *Research on Chemical Intermediates*, 46(3), 1749-1769. DOI:10.1007/s11164-019-04061-2

Apéndice A. Material suplementario

Tabla A1. Energías relativas de intermediarios, estados de transición y productos del mecanismo completo en kcal/mol donde ΔE es el cambio de la energía total, ΔH es el cambio de la entalpía a 298 K y ΔG es el cambio de energía libre de Gibbs a 298 K.

Etiqueta	ΔE	ΔH	ΔG	Etiqueta	ΔE	ΔH	ΔG
00_Reactivos	0.0	0.0	0.0	42_ET3l	-73.8	-73.7	-46.6
01_I1	-41.7	-40.5	-30.9	43_I3l	-80.0	-78.1	-51.2
02_A1	-52.1	-50.6	-32.8	44_ET3m	-76.1	-75.0	-48.3
03_ET1	-50.3	-49.7	-31.6	45_I3m	-77.9	-75.8	-49.3
04_I2	-56.8	-55.6	-38.0	46_ET3n	-71.3	-71.3	-44.2
05_ET2	-55.9	-55.2	-35.9	47_I3n	-73.1	-72.3	-46.2
06_I2a	-58.6	-57.1	-38.9	48_ET3o	-66.4	-65.9	-39.1
07_ET2a	-56.4	-56.3	-37.5	49_I3o	-74.8	-73.5	-46.8
08_I2b	-60.3	-59.4	-41.4	50_ET3p	-68.5	-68.4	-41.5
09_ET2b	-58.5	-58.8	-40.4	51_I3p	-69.2	-68.2	-42.3
10_I2c	-61.0	-60.5	-42.4	52_ET3q	-59.0	-58.1	-30.6
11_ET2c	-58.5	-58.8	-40.4	53_I4	-63.8	-61.2	-33.7
12_I2d	-60.3	-59.4	-41.4	54_ET4	-60.9	-59.1	-31.3
13_ET2d	-53.4	-54.0	-36.0	55_I4a	-66.8	-64.4	-36.3
14_I2e	-58.9	-57.9	-40.5	56_ET4a	-55.4	-53.2	-25.2
15_ET2e	-57.4	-57.4	-38.7	57_I4b	-55.7	-53.5	-26.3
16_I2f	-58.9	-58.3	-40.1	58_ET4b	-54.4	-53.1	-25.1
17_A2	-73.2	-71.3	-44.7	59_I4c	-61.4	-59.3	-30.8
18_ET3	-67.1	-66.6	-39.8	60_ET4c	-53.4	-51.6	-23.7
19_I3	-76.1	-76.0	-50.0	61_I4d	-54.5	-51.8	-25.7
20_ET3a	-72.6	-73.7	-46.8	62_ET4d	-54.3	-52.2	-25.1
21_I3a	-77.9	-77.7	-50.9	63_I4e	-56.8	-53.9	-27.4
22_ET3b	-77.1	-77.8	-50.5	64_ET4e	-46.0	-41.7	-14.2
23_I3b	-78.2	-78.2	-51.8	65_I5	-61.7	-55.6	-28.6
24_ET3c	-76.0	-76.6	-49.3	66_ET5	-56.3	-51.4	-23.7
25_I3c	-80.5	-80.0	-52.8	67_I5a	-61.3	-55.1	-27.9
26_ET3d	-70.2	-70.4	-43.8	68_ET5a	-58.9	-53.9	-25.9
27_I3d	-78.4	-77.5	-50.4	69_I5b	-60.7	-54.7	-27.5
28_ET3e	-66.8	-68.8	-42.5	70_ET5b	-54.8	-49.1	-21.5
29_I3e	-75.7	-75.2	-48.9	71_I5c	-56.5	-49.8	-23.1
30_ET3f	-75.1	-75.9	-48.6	72_ET5c	-46.1	-39.7	-12.5
31_I3f	-75.3	-75.4	-49.3	73_I6	-60.3	-50.8	-25.9
32_ET3g	-71.1	-71.5	-44.9	74_ET6	-58.7	-49.8	-23.9
33_I3g	-77.5	-77.0	-50.3	75_I6a	-59.4	-49.5	-24.6
34_ET3h	-77.2	-77.4	-49.8	76_ET6a	-57.7	-48.3	-22.1
35_I3h	-78.2	-77.9	-51.0	77_I6b	-63.5	-53.3	-28.1
36_ET3i	-75.5	-75.7	-48.2	78_ET6b	-55.6	-46.2	-20.3
37_I3i	-75.5	-75.2	-48.8	79_I6c	-57.4	-47.5	-22.4
38_ET3j	-74.9	-74.7	-47.2	80_ET6c	-30.2	-20.8	5.1
39_I3j	-79.7	-78.9	-52.0	81_I7	-44.0	-30.4	-5.8
40_ET3k	-77.9	-78.7	-51.1	82_Productos	-41.3	-29.0	-13.3
41_I3k	-79.3	-78.5	-51.5				

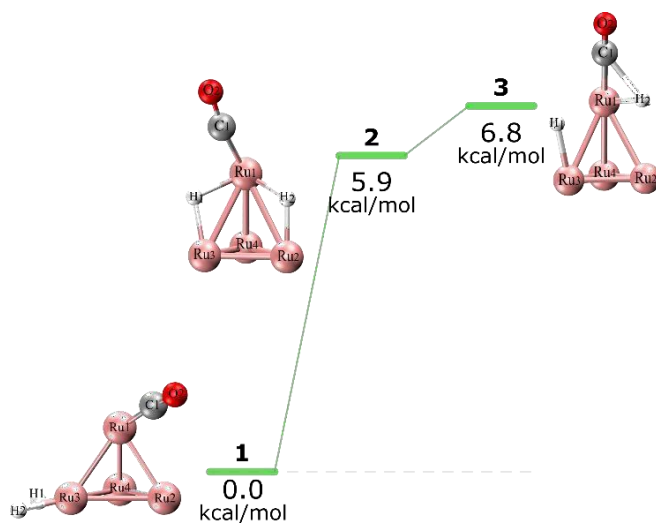


Figura A1. Posibles estructuras de la primera hidrogenación y sus energías relativas.

Latin Chem

This is to certify that

Angelly Reyes Zambrano, Rosa Luz Camacho Mendoza, Juli n Cruz Borbolla, Luis ngel Z rate
Hern ndez, Israel Samuel Ibarra Ortega

participated in the #LatinXChem Twitter Conference 2022 on Nov. 28, 2022 with the
poster entitled:

Obtenci n de metanol aplicando TFD



Gabriel Merino
On behalf of the #LatinXChem
Organizing Committee



Barbara Herrera
On behalf of the #LXChemComp
Category Organizers

Seminario Regional
de **Materiales Avanzados**
"Los materiales a través de las fronteras"
5 al 7 de octubre 2022

VI



otorgan el presente

Reconocimiento

a

Angelly Reyes Zambrano

Por la presentación en póster de manera oral "Estudio sistemático de la hidrogenación catalítica de CO para la obtención de metanol", cuya autoría se comparte con: R. L. Camacho Mendoza, J. Cruz Borbolla, L. Á. Zárate Hernández, J. M. Vásquez Pérez e I. S. Ibarra Ortega, misma que se efectuó de manera virtual, durante el VI Seminario Regional de Materiales Avanzados, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales del 5 al 7 de octubre de 2022.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 7 de octubre de 2022.

Atentamente

"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del Instituto de Ciencias
Básicas e Ingeniería

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Líder del Cuerpo Académico de
Materiales Avanzados

Dr. Félix Sánchez De Jesús
Jefe de Área Académica de
Ciencias de la Tierra y Materiales



otorgan el presente

Reconocimiento

a

Angelly Reyes Zambrano

Por la presentación en póster de manera oral “**Estudio teórico de la síntesis de metanol a partir de las reacciones RWGS-FTS**” cuya autoría se comparte con: A. Reyes Zambrano, L. Á. Zárate Hernández, J. Cruz Borbolla, I. Pérez Silva y R. L. Camacho Mendoza, misma que se efectuó de manera virtual, durante el **VII Seminario Regional de Materiales Avanzados**, organizado por el Cuerpo Académico de Materiales Avanzados perteneciente al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales.

Mineral de la Reforma, Hgo., a 23 de octubre de 2023.

Atentamente

“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
Director del Instituto de Ciencias
Básicas e Ingeniería

Dr. Ventura Rodríguez Lugo
Líder del Cuerpo Académico de
Materiales Avanzados

Dr. Félix Sánchez De Jesús
Jefe de Área Académica de
Ciencias de la Tierra y Materiales



El Comité Nacional de la

Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica



Otorga la presente

A: Luis Ángel Zárate Hernández, Angelly Reyes Zambrano, Rosa Luz Camacho Mendoza, José Manuel Vásquez Pérez, Julián Cruz Borbolla

Por su participación en la XXII RMFQT con el trabajo “Mecanismo de la Formación de Metanol a partir de CO₂ utilizando Ru₄ mediante DFT”, ocurrida en Chihuahua, Chihuahua del 7 al 9 de noviembre de 2024

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Luz María Rodríguez Valdez'.

Dra. Luz María Rodríguez Valdez

UACH

Comité Local de la RMFQT

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Joaquín Barroso Flores'.

Dr. Joaquín Barroso Flores

UNAM

Comité Nacional de la RMFQT

Code: MTA10A==