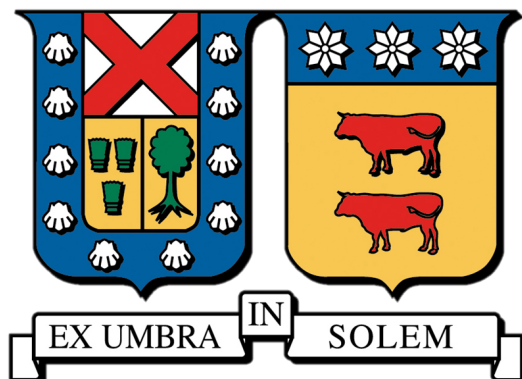


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



ESTUDIO DFT DEL EFECTO DEL ETILENO SOBRE In_2O_3 EN LA
CONVERSIÓN DIRECTA DE H_2 Y CO_2 A HIDROCARBUROS.

PEDRO TOMÁS TAPIA VERA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE

MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

PROFESOR GUÍA: DR. IVÁN CORNEJO GARCÍA
PROFESORA CO-REFERENTE: DRA. TANIA SANDOVAL SALAS
PROFESOR CO-REFERENTE: DR. SICHEM GUERRERO RUZ

OCTUBRE 2025



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): Memoria o trabajo de título Tesis de Postgrado

Título del trabajo: Estudio DFT del efecto de etileno sobre In₂O₃ en la conversión directa de H₂ y CO₂ a Hidrocarburos

Nombre del candidato(a): Pedro Tomás Tapia Vera

Carrera / Grado: Magister en Ciencias de la Ingeniería Química

Campus: Casa Central Departamento: Ingeniería Química y Ambiental

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Iván Andrés Cornejo García, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución.

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL (marcar una opción)

El trabajo **NO contiene** información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (**embargo**) por (**marcar una opción**):

6 meses 12 meses 2 años 3 años 5 años 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 28-10-2025

Firma: 

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 27/10/2025

Firma: 

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.

Resumen

El interés por mejorar la competitividad de vectores energéticos basados en hidrógeno verde y CO₂ capturado ha impulsado la investigación en la conversión directa a hidrocarburos para producir combustibles sintéticos. Aun con avances experimentales, persiste la incertidumbre sobre cómo la interacción entre catalizador e intermediarios (especialmente olefinas ligeras) condiciona la selectividad de productos, dado que la hidrogenación prematura de olefinas puede alterar la selectividad entre hidrocarburos obtenidos.

Mediante simulaciones DFT en AMS BAND V2024.105, este trabajo analiza el efecto del etileno sobre la superficie *c*-In₂O₃(110) y su influencia en el mecanismo de hidrogenación de CO₂ a metanol. Se estudian energías de adsorción, rutas y estados de transición para evaluar dicho efecto.

Se encuentra que el etileno puede adsorberse tanto por fisisorción como por quimisorción en sitios prístinos y con vacancias del *c*-In₂O₃(110), con energías de adsorción en el rango -0.58 a -1.42 eV. La quimisorción en sitios con vacancia resulta termodinámicamente la más estable. Estas energías son mayores que la adsorción calculada para CO₂ (\sim -0.33 eV). En cuanto a su reactividad, la hidrogenación del etileno a etano, partiendo del etileno quimisorbido, es la vía más favorable.

Respecto a la hidrogenación de CO₂, la presencia del etileno no modifica sustancialmente la naturaleza de los intermediarios estables, su efecto principal es un desplazamiento energético de los estados que es comparable a la energía de fisisorción del etileno en la superficie. El CO₂ se adsorbe en la vacancia de oxígeno incluso en presencia del etileno, permitiendo la co-adsorción. La leve disminución en su energía de adsorción se debe al desplazamiento del etileno para acomodar ambas moléculas en el sitio activo. En presencia de etileno, las barreras de reacción aumentan en promedio 0.35 eV en tres de las cuatro etapas y disminuyen 0.12 eV en la restante, lo que indica que su presencia no compromete la viabilidad cinética del proceso. En escenarios de hidrogenación competitiva, durante la segunda y tercera hidrogenación del CO₂, la reacción de hidrogenación del etileno a etano puede resultar más favorable que la del propio CO₂.

En conclusión, el etileno interactúa con la superficie *c*-In₂O₃(110) y puede alterar de forma moderada las energías y barreras del mecanismo de hidrogenación de CO₂ sin inhibir su conversión. Se recomienda investigar cuantitativamente las energías de activación en condiciones competitivas y estudiar el impacto de temperatura y presión sobre los mecanismos presentados en este trabajo.

Abstract

The interest in improving the competitiveness of energy vectors based on green hydrogen and captured CO₂ has driven research into their direct conversion into hydrocarbons for the production of synthetic fuels. Despite experimental advances, uncertainty remains regarding how the interaction between catalyst and intermediates (particularly light olefins) governs product selectivity, since premature hydrogenation of olefins may alter the hydrocarbon selectivity.

Using DFT simulations in AMS BAND V2024.105, this work analyzes the effect of ethylene over the *c*-In₂O₃(110) surface and its influence on the CO₂ hydrogenation mechanism to methanol. Adsorption energies, pathways, and transition states are investigated to assess this effect.

It was found that ethylene can adsorb via both physisorption and chemisorption over pristine and oxygen-vacancy site of *c*-In₂O₃(110), with adsorption energies ranging from -0.58 to -1.42 eV. Chemisorption at vacancy site is thermodynamically the most stable configuration. These adsorption energies are higher than those calculated for CO₂ (\sim -0.33 eV). Regarding reactivity, hydrogenation of chemisorbed ethylene to ethane is the most favorable pathway.

For CO₂ hydrogenation, the presence of ethylene does not substantially modify the nature of the stable intermediates, its main effect is an energy shift of the states, comparable in magnitude to the physisorption energy of ethylene on the surface. CO₂ adsorbs at the oxygen vacancy even in the presence of ethylene, allowing co-adsorption. The slight decrease in its adsorption energy is attributed to the displacement of ethylene to accommodate both molecules at the active site. In the presence of ethylene, the reaction barriers increase by an average of 0.35 eV in three of the four steps and decrease by 0.12 eV in the remaining one, indicating that its presence does not compromise the kinetic viability of the process. In competitive hydrogenation scenarios, during the second and third hydrogenation steps of CO₂, the hydrogenation of ethylene to ethane can become more favorable than hydrogenation of CO₂.

In conclusion, ethylene interacts with the *c*-In₂O₃(110) surface and can moderately alter the energies and barriers of the CO₂ hydrogenation mechanism without suppressing its conversion. Further studies are recommended to quantify activation energies under competitive conditions and to assess the influence of temperature and pressure on the mechanisms discussed in this work.

Agradecimientos

Comenzaré agradeciendo a los dos profesores que guiaron y supervisaron este trabajo, Dr. Iván Cornejo y Dra. Tania Sandoval, primero por ser modelos a seguir como académicos e investigadores, pero por sobretodo por la confianza, motivación día a día, la orientación, los recursos con los que se llevaron a cabo este trabajo, y en general todo el apoyo durante este proceso, me llevo el mayor de los aprendizajes teóricos y como persona de ambos.

Por supuesto, agradecer a mi maestro jedi, MSc. Benjamín Sanhueza, quien no solo fue quien vino a salvar y darle orden a este trabajo con su orientación y capacitación, sino que supo ser un gran colega y amigo en el proceso. Sumo en esto a los chicos(as) de Nanolab, y por supuesto al team Cornejo, quienes han sido parte clave de la adaptación y grata acogida que recibí en el campus SJ, Consu, Pablo, Waldo, Diego, Rodri, Guille, Eli y Fabri, siempre les estaré agradecido por todo.

Por parte de CC, agradecer a todos quienes siempre han estado ahí, a las niñas por estar ahí en los momentos importantes, Paula, Trini, Nachi, Juanin, Mayra, Mackita, Anto y Mati, les agradezco todo el cariño, por siempre estar ahí y los chismes de almuerzo. Aunque la persona más importante mi panita Edu, entramos juntos a este programa, por mucho tiempo eramos los únicos de CC, y tu apoyo ha sido clave durante todo este tiempo, y espero seguir siendo colegas en el futuro.

Agradecer también a mis familiares que estuvieron ahí preguntado y a la distancia mandando sus buenos deseos, a mis amigos de Calera, pero en particular a mi hermano Harold, no es posible pedirle a la vida una persona más incondicional para escuchar, apoyar, orientar y ser mi cable a tierra siempre que lo he necesitado.

Clau, mi amorcito, gracias por tu constante apoyo y amor en estos últimos meses, por escucharme en mis dilemas del día a día, decirme que todo saldrá bien. Ayudarme con mi puntualidad e internar que me durmiera a una hora prudente (aunque era difícil que lo lograra jajaja).

Por último, la persona más importante, mi madre Palmira Vera, no imagino lo complejo que debe ser entender que tu hijo quiera seguir estudiando, postergar la vida laboral, o simplemente entender que quería seguir un camino distinto. Tal vez la única forma en la que se entiende es a través del amor, lo entendiste porque me viste feliz, y te estoy eternamente agradecido por incondicionalmente apoyarme, estar ahí y confiar en los caminos de vida que he tomado.

Tabla de Contenidos

1	Introducción	1
2	Objetivos y Alcances	3
2.1	Objetivo General	3
2.2	Objetivos Específicos	3
2.3	Alcances	3
3	Marco Teórico	4
3.1	Conversión Indirecta de H_2 y CO_2 a Hidrocarburos	4
3.2	Conversión Directa de H_2 y CO_2 a Hidrocarburos	9
3.3	Estructuras del In_2O_3 y Síntesis de Metanol	15
3.4	Mecanismos de Reacción en la Hidrogenación de CO_2 a Metanol sobre In_2O_3 y en el Proceso MTH	19
3.5	Fundamentos Teóricos del DFT	25
4	Metodología y Parámetros Computacionales	31
4.1	Metodología	31
4.2	Configuración del Cálculo DFT	32
5	Resultados	34
5.1	Benchmark del Sistema	34
5.2	Validación de Resultados	36
5.3	Adsorción del Etileno	40
5.4	Mecanismo de Hidrogenación del Etileno	43
5.5	Influencia del Etileno en el Mecanismo de Hidrogenación de CO_2 a Metanol	46
5.6	Barreras Energéticas en el Mecanismo de Síntesis de Metanol con y sin Etileno	58
6	Conclusiones y Recomendaciones	61

Referencias	62
A Benchmark del Sistema	i
B Estructuras Hidrogenación Etileno	iii
C Estructuras Hidrogenación de CO ₂	v
D Cargas de Bader y Hirshfeld	vii
E Estructuras Hidrogenación Competitiva	ix
F Estructuras Estados de Transición (TS)	xi

Lista de Tablas

3.1	Energías de reacción y activación para la hidrogenación, y protonación de CO ₂ sobre la superficie del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) con vacancias de oxígeno.	21
3.2	Energías de reacción y activación para las reacciones elementales en la formación de metanol, presentes en los posibles mecanismos a partir de HCOO* sobre la superficie del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) con vacancias de oxígeno.	22
4.1	Coordenadas atómicas del <i>c</i> -In ₂ O ₃ determinadas mediante XRD (Hagleitner et al., 2012).	32
5.1	Resultados representativos del benchmark del sistema.	34
5.2	Energía de formación de vacancias por reducción con H ₂ en la superficie prístina del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) en distintos sitios.	37
5.3	Longitud de enlace en la estructura del CO ₂ adsorbido en la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	38
5.4	Energía de adsorción del H ₂ sobre la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	39
5.5	Longitud de enlace en la estructura del H ₂ adsorbido sobre la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	40
5.6	Energía de adsorción, en distintas estructuras, del etileno sobre la superficie del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110). Elaboración Propia.	41
5.7	Longitud de enlaces del etileno adsorbido en la superficie prístina del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	41
5.8	Longitud de enlaces del etileno adsorbido en la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	42
5.9	Longitud de enlaces del etileno adsorbido en la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) con CO ₂ adsorbido.	42
5.10	Reacciones elementales del mecanismo de hidrogenación del etileno sobre la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	43
5.11	Reacciones elementales del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol, con y sin etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110).	46

5.12	Cargas moleculares netas (Bader, en $ e $) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido.	51
5.13	Cargas moleculares netas (Hirshfeld, en $ e $) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido.	51
5.14	Descomposición energética periódica para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos.	52
5.15	Reacciones elementales del mecanismo de hidrogenación del etileno, en distintas etapas de la síntesis de metanol, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	53
5.16	Reacciones elementales del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_3CO y etileno, mediante $[\text{H}_3\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_5]^*$, sobre la superficie D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	57
5.17	Energías de activación para reacciones elementales del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol, con y sin etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	58
A.1	Benchmark del sistema.	i
A.2	Benchmark del <i>basis set</i>	ii
A.3	Benchmark de la <i>numerical quality</i>	ii
A.4	Benchmark del <i>frozen core</i>	ii
A.5	Benchmark de los <i>k-points</i>	ii
D.1	Cargas atómicas (Bader, en $ e $) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (1/2).	vii
D.2	Cargas atómicas (Bader, en $ e $) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (2/2).	viii
D.3	Cargas atómicas (Hirshfeld, en $ e $) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (1/2).	viii
D.4	Cargas atómicas (Hirshfeld, en $ e $) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (2/2).	viii

Lista de Figuras

1.1	Esquema comparativo entre la conversión, indirecta y directa, de H_2 y CO_2 a hidrocarburos vía metanol como intermediario.	2
3.1	Esquema general de la síntesis de hidrocarburos a partir de H_2 y CO_2 (Sharma et al., 2021).	4
3.2	Equilibrio termodinámico de las reacciones (3.1) y (3.2), en función de la conversión de CO_2 , y selectividad del CO y CH_3OH a distintas condiciones de operación (Shang et al., 2023).	5
3.3	Geometrías de poro comunes en zeolitas (Chang, 1983).	6
3.4	Forma y conexión de la superficie interna de las dos zeolitas: (a) H-ZSM-5 y (b) H-SAPO-34 (Olsbye et al., 2012).	7
3.5	Distribución de hidrocarburos según el modelo ASF (Shang et al., 2023).	8
3.6	Esquema de reacción para la conversión de CO_2 a hidrocarburos en el rango de la gasolina sobre un catalizador multifuncional $Na-Fe_3O_4/zeolita$ (Wei et al., 2017).	9
3.7	Distribución de hidrocarburos sobre sistemas óxido metálico/zeolita: (a) $ZnZrO/ZSM-5$ a 40 bar, $320^\circ C$ y 1200 mL/g/h (Li et al., 2019), (b) $Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O_4/M$, con $M=\{H-RUB-13, H-SAPO-34, H-ZSM-11 \text{ y } H-ZSM-5\}$ a 10 bar, $350^\circ C$ y 4800 mL/g/h (Wang et al., 2020b), y (c) $In_2O_3/SAPO-34$ e $In_2O_3/Beta$ a 30 bar, $400^\circ C$ y 9000 mL/g/h (Gao et al., 2017).	11
3.8	Efecto de la temperatura sobre la catálisis bifuncional de H_2 y CO_2 a hidrocarburos sobre los sistemas: (a) $ZnZrO/ZSM-5$ a 40 bar y 2400 mL/g/h (Li et al., 2019) y (b) $InCrO_x(0.13)/SAPO-34$ a 35 bar y 4000 mL/g/h (Wang et al., 2020a).	11
3.9	Efecto del GHSV sobre la catálisis bifuncional de H_2 y CO_2 a hidrocarburos sobre los sistemas: (a) $ZnZrO/ZSM-5$ a 40 bar y $320^\circ C$ (Li et al., 2019) y (b) $InCrO_x(0.13)/SAPO-34$ a 35 bar y $350^\circ C$ (Wang et al., 2020a).	12

3.10	Efecto de la proximidad entre catalizadores sobre la catálisis bifuncional de H ₂ y CO ₂ a hidrocarburos sobre los sistemas: (a) In ₂ O ₃ /HZSM-5 a 30 bar, 340°C y 9000 mL/g/h (Gao et al., 2017), (b) ZnZrO/ZSM-5 a 40 bar, 320°C y 1200 mL/g/h (Li et al., 2019), y (c) In ₂ O ₃ /SAPO-34 a 30 bar, 400°C y 9000 mL/g/h (Gao et al., 2018).	13
3.11	Hidrogenación de CO ₂ a 30 bar, 340°C y 9000 mL/g/h sobre In ₂ O ₃ /HZSM-5 con y sin zeolita, y Cu-Zn-Al-Zr/HZSM-5 (Gao et al., 2017).	14
3.12	Hidrogenación de CO ₂ a 10 bar, 350°C y 4000 mL/g/h sobre In ₂ O ₃ /SAPO-34, InCeO _x (0.13)/SAPO-34, y InCrO _x (0.13)/SAPO-34: (a) Sin zeolita, y (b) Con zeolita (Wang et al., 2020a).	14
3.13	Estructura de las superficies prístinas del In ₂ O ₃ : (a) <i>c</i> -(110), (b) <i>h</i> -(012), (c) <i>h</i> -(104), y (d) <i>c</i> -(111) (Dang et al., 2020). Colores: In, Gris; O, Rojo.	15
3.14	Estructura de las superficies con vacancias de oxígeno del In ₂ O ₃ : (a) <i>c</i> -(110), (b) <i>h</i> -(012), (c) <i>h</i> -(104), y (d) <i>c</i> -(111) (Dang et al., 2020). Colores: In, Gris; O, Rojo; Vacancia, Azul.	16
3.15	Energía de formación de las vacancia de oxígeno para las superficies de In ₂ O ₃ con diferentes números de vacancias de oxígeno (Qin and Li, 2020).	17
3.16	Vacancias de oxígeno en distintas capas del In ₂ O ₃ : (a) configuraciones del In ₂ O ₃ variando el número de vacancias de oxígeno, y (b) óptimo de formación de metanol a distintos números de vacancias de oxígeno (Cao et al., 2021). Colores: In, Gris; O, Rojo; Vacancia, Azul.	17
3.17	TOF de metanol con respecto a la temperatura a 40 bar y con H ₂ /CO ₂ =3 (Wang et al., 2021).	18
3.18	TOF de metanol y CO con respecto a la temperatura a 50 bar para: (a) <i>h</i> -(012), y (b) <i>h</i> -(104) (Qin et al., 2021a).	18
3.19	Estructura del CO ₂ adsorbido sobre la superficie del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) con vacancias de oxígeno (Ye et al., 2013). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.	19
3.20	Estructura inicial, de transición y final de la descomposición del CO ₂ adsorbido sobre la superficie del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) con vacancias de oxígeno (Wang et al., 2021). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.	20
3.21	Estructura de las distintas formas en que el CO ₂ es adsorbido sobre la superficie del <i>c</i> -In ₂ O ₃ (110) con vacancias de oxígeno: (a) ln-CO ₂ , y (b) bt-CO ₂ (Qin et al., 2021b). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.	20
3.22	Esquema de los mecanismo de reacción de: (a) hidrogenación del CO ₂ a HCOO*, y (b) protonación del CO ₂ a COOH*. Adaptado desde Qin et al. (2021b).	21
3.23	Esquema de los posibles mecanismos de reacción en la síntesis de metanol a partir de HCOO*. Elaborado a partir del trabajo de Wang et al. (2021).	22

3.24	Estructura de los intermediarios en la síntesis del metanol, sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno: (a) mono-HCOO*, (b) bi-HCOO*, (c) bi-H ₂ CO*, (d) mono-H ₂ CO*, (e) H ₃ CO*, y (f) CH ₃ OH* (Ye et al., 2013). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.	23
3.25	Esquema simplificado de las reacciones en el proceso MTH (Arias Gallego et al., 2024).	24
3.26	Diagrama del ciclo dual para la conversión de metanol a hidrocarburos (Olsbye et al., 2012).	24
3.27	Escalera de Jacob de los funcionales en DFT. Elaborado a partir del trabajo de Perdew and Schmidt (2001).	26
3.28	Representación del camino de reacción simulado con el método NEB (SCM, 2025b).	29
3.29	Método NEB sobre una superficie de energía potencial (PES), la línea segmentada corresponde a la interpolación inicial de las imágenes intermedias, mientras que la línea continua representa el MEP. Los puntos azules corresponden a los estados inicial y final, mientras que el punto verde al punto de silla (Université de Lille – UMET, 2025).	30
3.30	Comparación de resultados entre el método NEB (puntos azules) y CI-NEB (puntos rojos). Los puntos de CI-NEB han sido desplazados 0.05 eV para apreciar mejor las diferencias entre ambos métodos (Henkelman-Group, 2025).	30
5.1	Gráfica de convergencia de energía para la optimización de geometría de la adsorción del etileno sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con <i>numerical quality</i> : (a) Normal y (b) Basic. Elaboración Propia.	35
5.2	Vista lateral y superior de la superficie prístina de $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Ye et al. (2013) y (b) Este trabajo. Colores: In, Gris; O, Rojo.	36
5.3	Vacancias de oxígeno en la superficie de $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ simuladas en este trabajo.	37
5.4	Vistas lateral y superior de la estructura del CO ₂ adsorbido en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	38
5.5	Vista lateral y superior de la adsorción de H y H ₂ sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Ye et al. (2013) y (b) Este trabajo. Colores: In, Gris; O, Rojo; H, Blanco.	39
5.6	Vista lateral y superior de la adsorción del etileno sobre la superficie prístina del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) fisorción y (b) quimisorción. Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro; H, Blanco.	40
5.7	Vista lateral y superior de la adsorción del etileno sobre la superficie defectuosa (D4) del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) fisorción y (b) quimisorción. Colores: In, Gris; C, Negro; H, Blanco.	41

5.8	Vistas lateral y superior de la estructura del etileno adsorbido en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con CO_2 adsorbido.	42
5.9	Superficie de energía potencial de la hidrogenación de etileno a etano, a partir de su estructura quimisorbida y fisorbida, en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	45
5.10	Superficie de energía potencial de la hidrogenación de etileno a etano y metano, a partir de su estructura quimisorbida, en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	45
5.11	Superficie de energía potencial del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol, con y sin etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	47
5.12	Isosuperficie ELF=0.6 de la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	49
5.13	Isosuperficie ELF=0.6 de la estructura $f\text{-CO}_2^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	49
5.14	Isosuperficie ELF=0.6 de la estructura $[\text{CO}_2+\text{H}]^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	49
5.15	Isosuperficie ELF=0.8 de la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	50
5.16	Isosuperficie ELF=0.8 de la estructura $f\text{-CO}_2^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	50
5.17	Isosuperficie ELF=0.8 de la estructura $[\text{CO}_2+\text{H}]^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	50
5.18	Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre CO_2 y etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	55
5.19	Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre HCOO y etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	55
5.20	Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_2CO y etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	56
5.21	Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_3CO y etileno, mediante $[\text{H}_3\text{CO}+\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}^*]^*$, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	56
5.22	Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_3CO y etileno, mediante $[\text{H}_3\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_5]^*$, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	58
5.23	Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la hidrogenación del CO_2 : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	59
5.24	Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la hidrogenación del HCOO : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	59

5.25	Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la hidrogenación del H_2CO : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	60
5.26	Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la protonación del H_3CO : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.	60
B.1	Estructuras y longitudes de enlace presentes en los mecanismos de hidrogenación de etileno.	iv
C.1	Estructuras y longitudes de enlace presentes en los mecanismos de hidrogenación de CO_2 a metanol, con y sin etileno.	vi
D.1	Nomenclatura de átomos estudiados en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido.	vii
E.1	Estructuras y longitudes de enlace presentes en los mecanismos de hidrogenación competitiva entre etileno y CO_2 e intermediarios.	x
F.1	Estructuras y longitudes de enlace presentes en los estados de transición planteados en los mecanismos de hidrogenación de CO_2 con y sin etileno sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$	xi

Nomenclatura

Símbolos	
Siglas	Significado
ASF	Distribución de Anderson–Schulz–Flory
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
ELF	Función de Localización Electrónica (<i>Electron Localization Function</i>)
FT	Fischer–Tropsch
GGA	Aproximación de Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
GLP	Gas Licuado de Petróleo
GHSV	Velocidad Espacial de Gas (<i>Gas Hourly Space Velocity</i>)
LDA	Aproximación de Densidad Local (<i>Local Density Approximation</i>)
MTH	Metanol a Hidrocarburos (<i>Methanol to Hydrocarbons</i>)
NEB	Método de Banda Elástica Guiada (<i>Nudged Elastic Band method</i>)
PEDA	Análisis de Descomposición de Energía Periódica (<i>Periodic Energy Decomposition Analysis</i>)
PES	Superficie de Energía Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
RWGS	Desplazamiento Agua-Gas Inverso (<i>Reverse Water–Gas Shift</i>)
SCF	Campo Auto-Consistente (<i>Self-Consistent Field</i>)
TOF	Frecuencia de Recambio Catalítico (<i>Turnover Frequency</i>)
XRD	Difracción de Rayos X (<i>X-Ray Diffraction</i>)
Variables	
Variable	Significado, unidades
C_{ij}	Coficiente de dispersión, J·m ⁶
E	Energía, eV
$E[n]$	Funcional de energía, eV
E_a	Energía de activación, eV
$E_{xc}[n]$	Funcional energía de intercambio-correlación, eV
f_{damp}	Función de amortiguamiento, -
n	Densidad electrónica, m ⁻³
t	Tiempo, h
v	Potencial externo, V
v_H	Potencial de Hartree, V
v_{xc}	Potencial de intercambio-correlación, V
ΔE	Energía de adsorción, eV
Ψ	Función de onda, m ^{-3/2}
τ	Densidad de energía cinética de los orbitales, J/m ³

Capítulo 1

Introducción

En el contexto de cambio climático y transición a energías renovables, las tecnologías de producción de hidrógeno verde y de su conversión a metanol verde, han sido intensamente estudiadas (Yang et al., 2017) e incluso llevadas a escalas de planta piloto (Enel, 2024). Sin embargo, ambas tecnologías aún presentan muchos desafíos, asociados principalmente a su competitividad económica con respecto a su contraparte gris, proveniente de combustibles fósiles.

La baja competitividad económica se debe a la limitada conversión de CO_2 a metanol alcanzada, principalmente determinada por el equilibrio de la reacción involucrada. Considerando esto último es que el enfoque ha tornado a buscar tecnologías que permitan mayores conversiones de los reactivos, de tal manera que se vean reducidos los costos de los equipos y los gastos operativos.

En paralelo, desde la década de los 80 se han ido desarrollando procesos que utilicen el metanol como reactivo para transformarlo en otros productos, un ejemplo son los procesos MTH (*Methanol to Hydrocarbons*), en donde el metanol se transforma en hidrocarburos como olefinas, gasolina, compuestos aromáticos, entre otros (Yang et al., 2017).

Ambos procesos han sido unidos modularmente para sintetizar gasolina a partir de H_2 y CO_2 . Esto se conoce como conversión indirecta, ya que ambos procesos ocurren en reactores dispuestos en serie. Esto no supone una mejora a los desafíos inicialmente planteados, por lo mismo ha surgido la alternativa de trabajar la conversión de manera directa, es decir, mezclando los catalizadores de ambos procesos, y llevando a cabo ambas reacciones en un único reactor. Esto se conoce como catálisis bifuncional o tándem, teniendo al metanol como intermediario.

Esto implica una reducción de los costos, ya que al estar en un mismo reactor el metanol producido es consumido *in-situ* para sintetizar los hidrocarburos, de tal manera que el equilibrio de la reacción de síntesis de metanol se ve desplazado hacia un mayor consumo de los reactivos, y por lo tanto a mayores conversiones.

Un esquema visual de las síntesis directas e indirectas de hidrocarburos a partir de CO_2 e H_2 es presentado en la Figura 1.1.

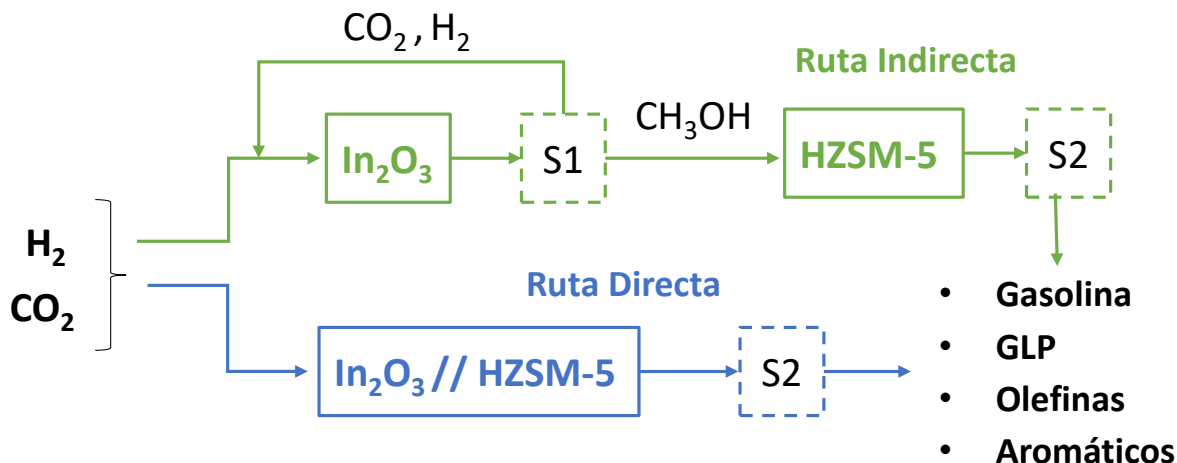


Figura 1.1: Esquema comparativo entre la conversión, indirecta y directa, de H_2 y CO_2 a hidrocarburos vía metanol como intermediario.

El proceso bifuncional propuesto está orientado a la producción de combustibles sintéticos. Si bien existen alternativas como los biocombustibles, obtenidos a partir de biomasa, éstos presentan desafíos relevantes, entre ellos la competencia por el uso del suelo con fines alimentarios y el consumo intensivo de agua (Bouter et al., 2024).

En contraste, los combustibles sintéticos, producidos a partir de CO_2 capturado e hidrógeno verde, no compiten por tierras agrícolas ni demandan grandes volúmenes de agua. Además permiten una mayor reducción neta de emisiones de CO_2 y ofrecen mejor compatibilidad con la infraestructura energética y de transporte existente (Janaki et al., 2024).

La catálisis bifuncional aún requiere de investigación para poder comprender mejor teóricamente que ocurre a nivel molecular en este proceso, y así establecer con mayor claridad los desafíos y oportunidades que esta alternativa representa.

Para ello, esta tesis se ha focalizado en, mediante simulaciones DFT, ver como interactúan entre sí los elementos de ambas reacciones, particularmente si ambos catalizadores están próximos los productos de la reacción MTH podrían interactuar con el catalizador de la hidrogenación de CO_2 .

Los principales productos de las reacciones MTH son alcanos (GLP y gasolina), olefinas y compuestos aromáticos (Schulz, 2010), siendo las olefinas ligeras esenciales en el mecanismo de reacción para la formación de cualquier otro hidrocarburo (Arias Gallego et al., 2024).

Considerando que el In_2O_3 como catalizador tiene un efecto reductor, surge la interrogante de investigación: ¿Cómo interactúa el etileno (C_2H_4) con la superficie de In_2O_3 y de qué manera influye en el mecanismo de síntesis de metanol? Se espera que la olefina interfiera el mecanismo de hidrogenación del CO_2 a metanol, y en caso de una hidrogenación competitiva, que ésta sea hidrogenada, disminuyendo la selectividad de los hidrocarburos de cadena larga.

Capítulo 2

Objetivos y Alcances

2.1 Objetivo General

- Determinar, mediante DFT, el efecto de la presencia de etileno sobre la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ en la catálisis directa de hidrocarburos a partir de H_2 y CO_2 , con metanol como intermediario.

2.2 Objetivos Específicos

- i- Determinar las energías de adsorción del etileno, considerando su fisisorción y quimisorción sobre la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, tanto en su forma prístina como con vacancias, así como los mecanismos asociados a su posterior hidrogenación a etano y metano.
- ii- Evaluar las energías de reacción y las barreras de activación involucradas en las distintas etapas del mecanismo de hidrogenación de CO_2 a metanol sobre la superficie defectuosa del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, en ausencia y presencia de etileno adsorbido.
- iii- Analizar los mecanismos de hidrogenación competitiva entre etileno y CO_2 durante las distintas etapas de la síntesis de metanol, determinando las energías de reacción sobre la superficie defectuosa del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

2.3 Alcances

En este trabajo se asume la presencia previa de etileno en la superficie, sin abordar su formación ni las interacciones entre catalizadores, ni considerar otras moléculas del proceso MTH. Las conclusiones sobre su efecto son basadas en energías de adsorción y barreras energéticas calculadas mediante simulaciones con el software AMS BAND.

Capítulo 3

Marco Teórico

En este capítulo se aborda una revisión de los antecedentes generales que sustentan lo planteado en el contexto de la conversión de H_2 y CO_2 a hidrocarburos (sección 1 y 2), los mecanismos de reacción detrás de la conversión de H_2 y CO_2 a metanol, y la conversión de metanol a hidrocarburos (sección 3 y 4), y los fundamentos teóricos detrás del DFT (sección 5).

3.1 Conversión Indirecta de H_2 y CO_2 a Hidrocarburos

En la Figura 3.1 es presentado un esquema de los distintos caminos que puede seguir el H_2 y CO_2 para sintetizar hidrocarburos.

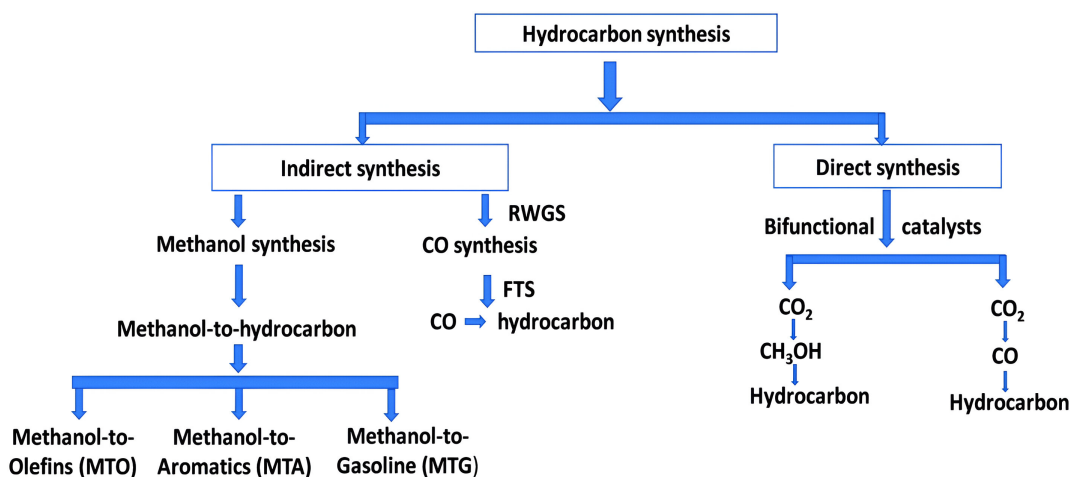


Figura 3.1: Esquema general de la síntesis de hidrocarburos a partir de H_2 y CO_2 (Sharma et al., 2021).

La primera distinción encontrada es entre ruta indirecta y ruta directa, en la primera inicialmente se da la síntesis de un intermediario, a partir del cual, en una segunda etapa, se sintetizan los

hidrocarburos. Por otro lado, en la ruta directa ambas etapas tienen lugar sucesivamente en una sola operación con un catalizador bifuncional. Dentro de los intermediarios que participan en cualquiera de las dos rutas encontramos el metanol y el CO (Sharma et al., 2021). Estos intermediarios, metanol y CO, se dan como consecuencia de la hidrogenación del CO_2 (reacción en la Ec. (3.1)), y la *reverse water-gas shift* (RWGS) (reacción en la Ec. (3.2)) respectivamente (Yang et al., 2017).



Se ha reportado que el proceso de hidrogenación del CO_2 para la síntesis del metanol ocurre actualmente en condiciones de presión entre 30-50 bar y temperatura entre 200-250°C (Sharma et al., 2021), esto es explicado por lo presentado en la Figura 3.2, en donde se aprecia que dicho rango de operación aumenta la selectividad del metanol por sobre la del CO (Shang et al., 2023).

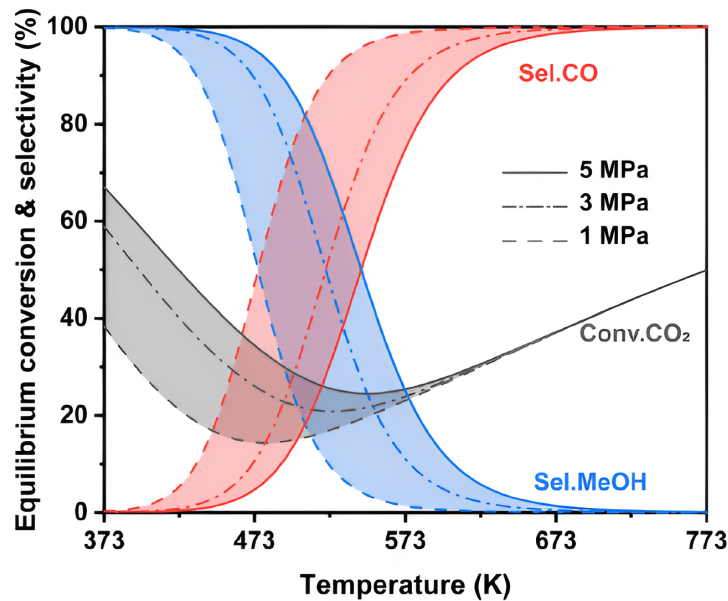


Figura 3.2: Equilibrio termodinámico de las reacciones (3.1) y (3.2), en función de la conversión de CO_2 , y selectividad del CO y CH_3OH a distintas condiciones de operación (Shang et al., 2023).

Dentro de los catalizadores comúnmente utilizados en este proceso se encuentran los basados en Cu, el cual es acompañado de compuestos que actúan como promotores y/o soportes, aquí tenemos el ZnO como promotor, el Al_2O_3 como soporte y el ZrO_2 que puede actuar como ambos, siendo el catalizador comercial más utilizado el Cu/ZnO/ Al_2O_3 (Yang et al., 2017). Además de estos, también podemos encontrar catalizadores basados en metales nobles, como Pd y Au principalmente, acompañados de Ga_2O_3 , CeO_2 y/o SiO_2 como soportes y/o promotores (Yang et al., 2017).

Por último, también se ha estudiado el uso de otros sistemas catalíticos como óxidos de metales,

siendo el más común el In_2O_3 , cuyas vacancias de oxígeno genera sitios activos para la hidrogenación, este también se ha combinado con Pd o ZrO_2 para mejorar su desempeño (Sharma et al., 2021). En general, los catalizadores que involucran el In_2O_3 obtienen menores conversiones del CO_2 , pero una mayor selectividad al metanol, además de operar a mayores temperaturas, entre $280\text{-}320^\circ\text{C}$ (Shang et al., 2023).

El proceso de conversión de metanol a hidrocarburos (MTH) comenzó a ser investigado durante la década de 1970, principalmente impulsado por las crisis del petróleo ocurrida durante ese periodo. Este proceso se basa en el uso de zeolitas como catalizadores (Sharma et al., 2021).

Las zeolitas corresponden a minerales microporosos formados por aluminosilicatos, su estructura está compuesta por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 interconectados mediante átomos de oxígeno compartidos, lo que da forma a una estructura tridimensional (Chang, 1983). En la Ec. (3.3) es presentada una representación general de la formula química de las zeolitas.

$$M_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O} \quad (3.3)$$

Donde M corresponde a un catión compensador de carga, necesario para neutralizar la carga negativa presente en el AlO_2^- . Este catión puede ser un protón (H^+), generando así grupos Al-OH-Si que actúan como sitios ácidos de Bronsted (Azhari et al., 2022). Estos sitios son responsables de la actividad catalítica de la zeolita, ya que el protón puede ser transferido a una molécula reactante, generando un carbocatión altamente reactivo que facilita la formación de enlaces C-C (Azhari et al., 2022).

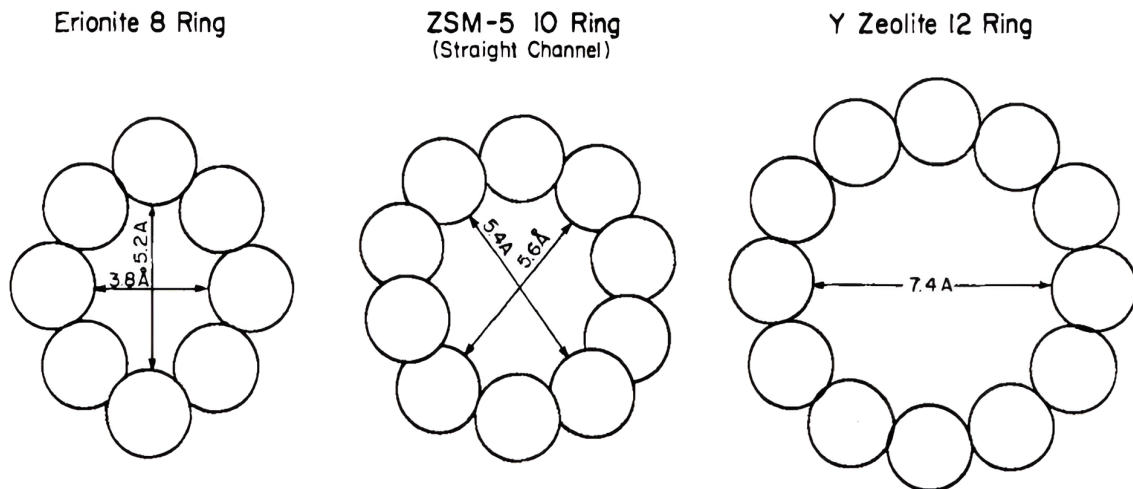


Figura 3.3: Geometrías de poro comunes en zeolitas (Chang, 1983).

La acidez de la zeolita está determinada por la relación Si/Al, que generalmente varía entre 5 y valores muy altos (∞) (Olsbye et al., 2012). Por otro lado, la estructura del canal o del poro define

la selectividad hacia distintos hidrocarburos. Las zeolitas son clasificadas según su topología, la cual entre otras cosas define el número de anillos de sus poros: 8, 10 o 12 miembros comúnmente (Sharma et al., 2021). En la Figura 3.3 son presentados ejemplos de estas geometrías.

Entre las zeolitas más utilizadas a nivel industrial destacan H-ZSM-5 y H-SAPO-34. La primera es empleada principalmente para la producción de aromáticos y gasolina. La segunda es utilizada para la generación de olefinas ligeras, lo cual está relacionado con el tamaño de las cavidades de sus estructuras cristalinas (Yang et al., 2017).

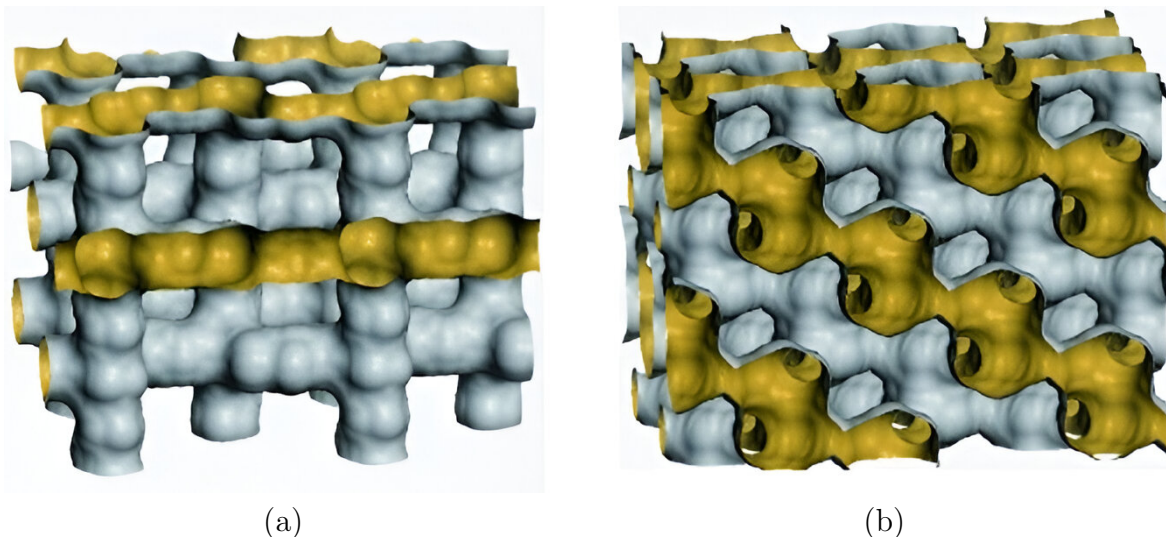


Figura 3.4: Forma y conexión de la superficie interna de las dos zeolitas: (a) H-ZSM-5 y (b) H-SAPO-34 (Olsbye et al., 2012).

En la Figura 3.4 es mostrada la estructura interna de las zeolitas H-ZSM-5 y H-SAPO-34. En el caso de H-ZSM-5, es observada una estructura de canales interconectados, lo que permite el crecimiento de cadenas largas de hidrocarburos. Por otro lado, en H-SAPO-34 se presenta una estructura compuesta por cavidades interconectadas, las cuales limitan el tamaño de la cadena de los productos y favorecen la selectividad hacia las olefinas ligeras (Olsbye et al., 2012).

Es importante también considerar las condiciones de operación en el proceso de conversión de metanol a hidrocarburos (MTH). Este proceso se lleva a cabo comúnmente a temperaturas moderadas, en el rango de 350–500°C, y a baja presión, típicamente alrededor de 1 bar. Sin embargo, diversos estudios han reportado que el uso de presiones más elevadas favorece la síntesis de hidrocarburos de cadena larga, especialmente en el rango de gasolina y compuestos aromáticos (Ali and Zaidi, 2020).

Finalmente, otro camino para la conversión indirecta de CO₂ a hidrocarburos es el proceso Fischer–Tropsch (FT). Para ello, primero se requiere sintetizar CO a partir de H₂ y CO₂, lo cual se logra mediante la RWGS (reacción en la Ec. (3.2)) (Shang et al., 2023). Este paso puede llevarse a

cabo utilizando los mismos catalizadores basados en Cu empleados en la síntesis de metanol (Choi et al., 2024), pero operando a una temperatura más elevada para favorecer la RWGS, es decir, aumentar la selectividad hacia CO, tal como fue mostrado en la Figura 3.2. En la síntesis de CO, también pueden ser empleados catalizadores a base de Fe, estos además presentan afinidad por el proceso Fischer–Tropsch y la síntesis de hidrocarburos, por lo que resulta crucial controlar la selectividad hacia CO en un esquema de síntesis indirecta (Meng et al., 2024).

A partir de CO y H₂, en el proceso Fischer–Tropsch son sintetizados distintos tipos de hidrocarburos, principalmente alcanos lineales y olefinas, como se muestra en las reacciones presentadas en las Ec. (3.4) y (3.5), respectivamente. Para este proceso, son utilizados comúnmente catalizadores basados en Fe como fue comentado anteriormente.

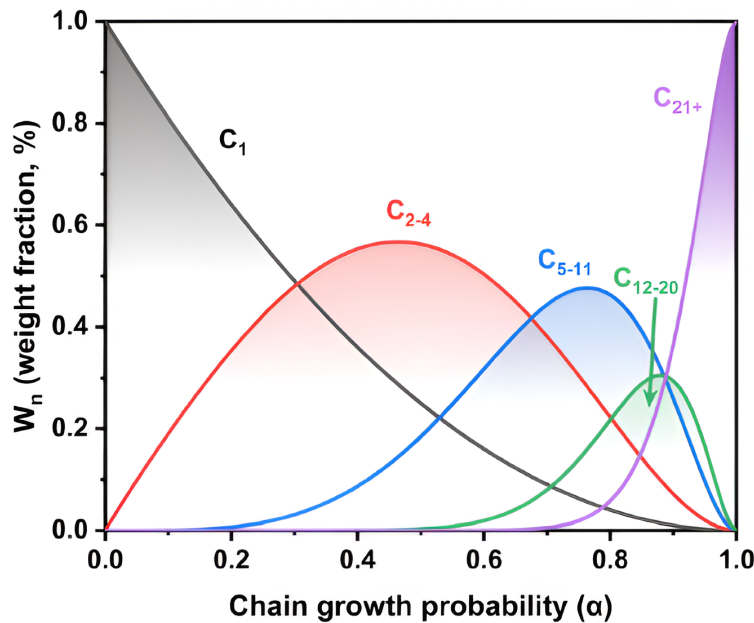
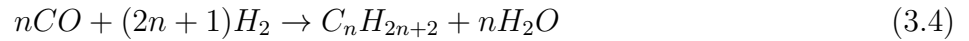


Figura 3.5: Distribución de hidrocarburos según el modelo ASF (Shang et al., 2023).

El proceso FT produce una distribución de hidrocarburos con longitudes de cadena variable, la cual está gobernada por el modelo de Anderson–Schulz–Flory (ASF) (ver Figura 3.5). Este comportamiento impone una limitación en las selectividades que pueden ser alcanzadas para la obtención productos específicos (Yang et al., 2017). Este proceso es llevado a cabo comúnmente a temperaturas entre 300 y 350°C, y presiones de 20 a 30 bar (Shang et al., 2023).

3.2 Conversión Directa de H₂ y CO₂ a Hidrocarburos

Como ha sido mencionado en la sección anterior, en la conversión directa ambas etapas ocurren de forma sucesiva en una única operación utilizando un catalizador bifuncional. Esta ruta ha sido reconocida como una alternativa atractiva, debido a su mayor eficiencia tanto energética como económica (Yang et al., 2017).

La conversión directa con CO como intermediario tiene la particularidad de que el mismo catalizador basado en Fe puede ser utilizado para favorecer la reacción RWGS. Sin embargo, para lograrlo, el catalizador original debe ser promovido, ya que al utilizar una alimentación con CO₂ se observa un aumento en la formación de CH₄ (Yang et al., 2017).

Comúnmente, el catalizador a base de hierro es promovido con metales alcalinos como Li, Na y K (Yang et al., 2017). Sin embargo, esta modificación no es suficiente para superar las limitaciones impuestas por la distribución de hidrocarburos descrita por el modelo ASF. Por esta razón, el catalizador de hierro promovido es combinado con zeolitas, lo que permite ajustar de forma más efectiva la selectividad hacia productos específicos (Shang et al., 2023).

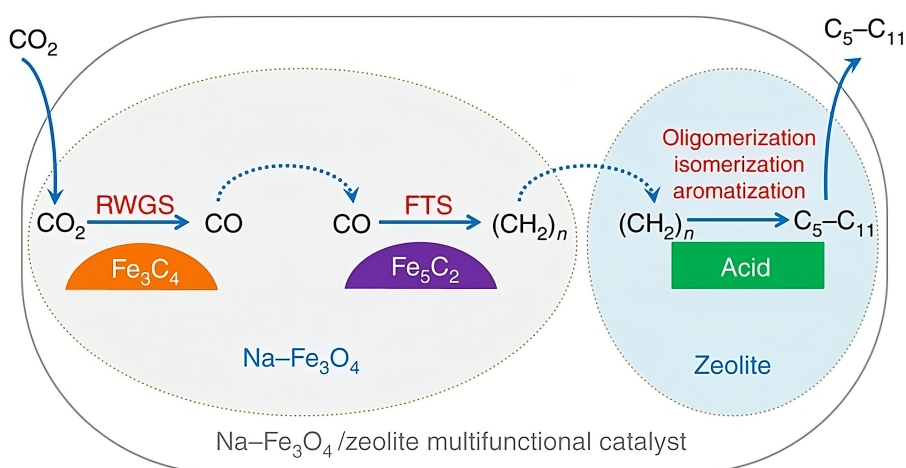


Figura 3.6: Esquema de reacción para la conversión de CO₂ a hidrocarburos en el rango de la gasolina sobre un catalizador multifuncional Na-Fe₃O₄/zeolita (Wei et al., 2017).

Un catalizador multifuncional de este tipo presenta múltiples sitios activos. Un ejemplo del esquema de reacción asociado a estos es mostrado en la Figura 3.6, correspondiente al sistema Na-Fe₃O₄/HZSM-5 (Wei et al., 2017). Este proceso de conversión directa con CO como intermediario se lleva a cabo a temperaturas similares a las del proceso de conversión indirecta, pero requiere presiones ligeramente superiores, del orden de 30–35 bar (Shang et al., 2023).

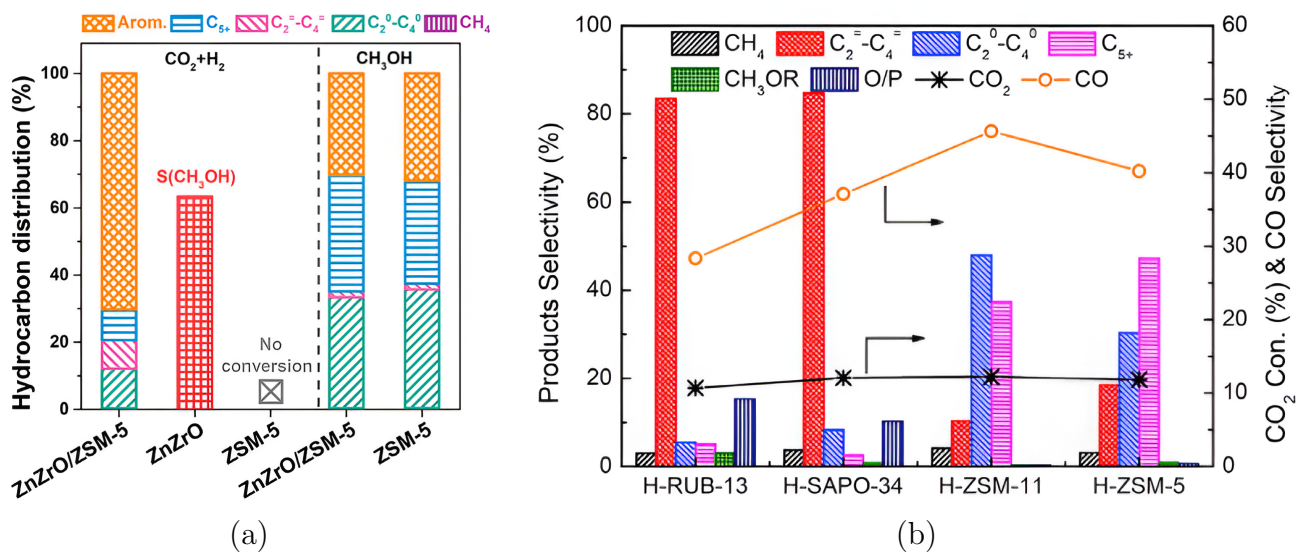
Por otro lado, la conversión directa con metanol como intermediario ha presentado mayores dificultades, principalmente porque requiere combinar dos tipos de catalizadores que operan bajo condiciones distintas: uno destinado para la síntesis de metanol y una zeolita para el proceso

MTH. Por ejemplo, a temperaturas más altas, es observado un aumento en la selectividad del CO durante la síntesis de metanol (Shang et al., 2023). A esto se suma la baja estabilidad térmica de catalizadores convencionales, como los que contienen Cu, que tienden a sinterizarse a altas temperaturas (Tan et al., 2021), lo que ha llevado a recurrir a óxidos metálicos como alternativas más estables (Shang et al., 2023).

Estos procesos operan típicamente a presiones de entre 20–40 bar y temperaturas entre 300–380°C (Tan et al., 2021). Bajo estas condiciones, se ha logrado una conversión del CO₂ en el rango de 10–20% y selectividad del CO en el rango de 40–60% (Tan et al., 2021). Sin embargo, su principal ventaja con respecto a los procesos con CO como intermediario radica en la alta selectividad, superior al 70%, hacia un producto principal dentro de los hidrocarburos generados (Tan et al., 2021). Esto permite diseñar procesos más específicos y dirigidos a productos concretos, superando así las limitaciones impuestas por la distribución de Anderson–Schulz–Flory (ASF) (Shang et al., 2023).

Se han realizado estudios experimentales con el objetivo de obtener como productos principales olefinas ligeras, compuestos aromáticos y/o hidrocarburos de cadena larga (C₅⁺). En la Figura 3.7 se muestran las diferentes distribuciones de hidrocarburos obtenidas para diversas combinaciones de catalizadores.

Se ha observado que, al igual que en el proceso MTH, las zeolitas de 8 anillos (SAPO-34, H-SAPO-34 y H-RUB-13) han favorecido principalmente la formación de olefinas ligeras. En cambio, las zeolitas de 10 y 12 anillos (ZSM-5, HZSM-5, HZSM-11 y Beta) han producido mayoritariamente parafinas de cadena corta y larga, así como compuestos aromáticos.



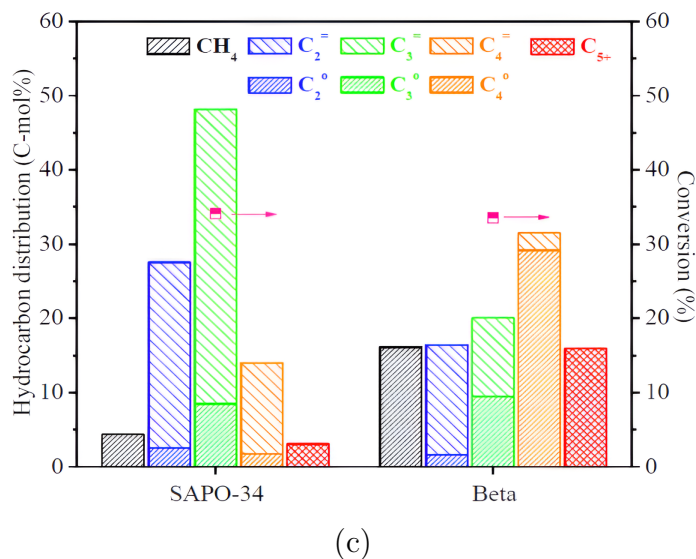


Figura 3.7: Distribución de hidrocarburos sobre sistemas óxido metálico/zeolita: (a) ZnZrO/ZSM-5 a 40 bar, 320°C y 1200 mL/g/h (Li et al., 2019), (b) $Zn_{0.5}Ce_{0.2}Zr_{1.8}O_4/M$, con $M=\{H-RUB-13, H-SAPO-34, H-ZSM-11 \text{ y } H-ZSM-5\}$ a 10 bar, 350°C y 4800 mL/g/h (Wang et al., 2020b), y (c) $In_2O_3/SAPO-34$ e $In_2O_3/Beta$ a 30 bar, 400°C y 9000 mL/g/h (Gao et al., 2017).

En las Figuras 3.8 y 3.9 es mostrado el efecto de la temperatura y la velocidad espacial (GHSV), respectivamente, sobre la distribución de hidrocarburos, la conversión de CO_2 , y la selectividad hacia CO.

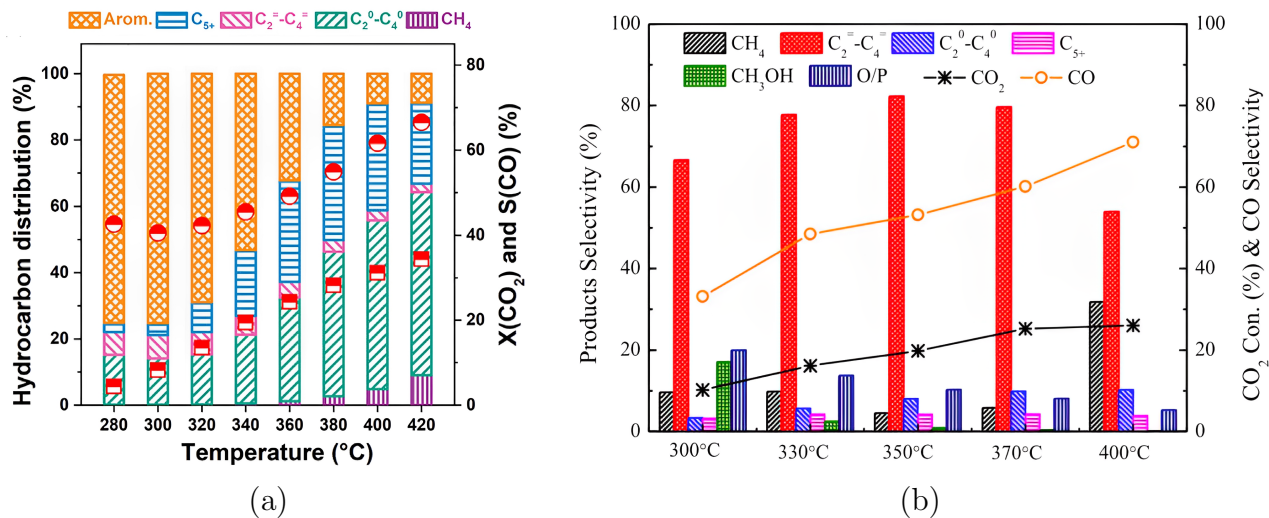


Figura 3.8: Efecto de la temperatura sobre la catálisis bifuncional de H_2 y CO_2 a hidrocarburos sobre los sistemas: (a) ZnZrO/ZSM-5 a 40 bar y 2400 mL/g/h (Li et al., 2019) y (b) $InCrO_x(0.13)/SAPO-34$ a 35 bar y 4000 mL/g/h (Wang et al., 2020a).

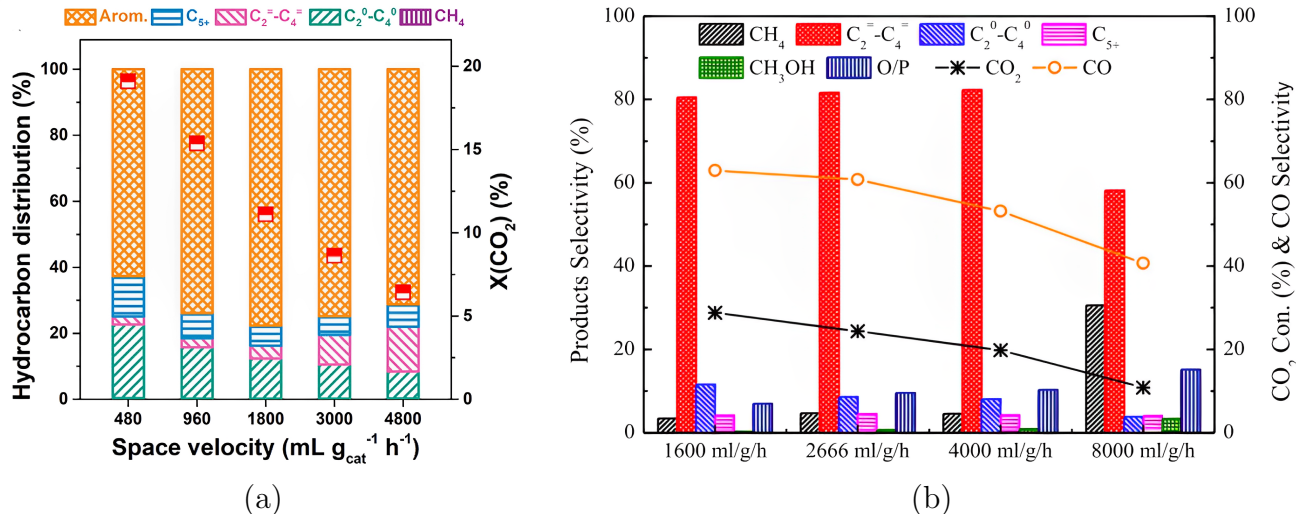


Figura 3.9: Efecto del GHSV sobre la catálisis bifuncional de H₂ y CO₂ a hidrocarburos sobre los sistemas: (a) ZnZrO/ZSM-5 a 40 bar y 320°C (Li et al., 2019) y (b) InCrO_x(0.13)/SAPO-34 a 35 bar y 350 °C (Wang et al., 2020a).

Se observa que, independientemente del tipo de zeolita utilizada, un aumento en la temperatura conduce a un incremento tanto en la conversión de CO₂ como en la selectividad de CO. De manera similar, al aumentar la velocidad espacial, se produce una disminución en ambos parámetros, también sin depender del tipo de zeolita. En cuanto a la distribución de productos, la velocidad espacial no genera un impacto significativo. En cambio, el aumento de temperatura favorece la formación de parafinas ligeras y metano, reduciendo la selectividad hacia olefinas ligeras o hidrocarburos de cadena larga, dependiendo del producto principal asociado a cada tipo de zeolita.

Otro factor que ha sido investigado es la proximidad entre los catalizadores. En la Figura 3.10 son presentados tres sistemas de una mezcla óxido de metal/zeolita, en las cuales son analizados principalmente tres escenarios: lecho dual (~mm), gránulos (~mm) y polvo (~μm). Los resultados indican que el lecho dual y los gránulos han exhibido un comportamiento similar en cuanto a la distribución de hidrocarburos. En cambio, cuando los catalizadores son mezclados a nivel de polvo, se observan diferencias significativas: en el sistema ZnZrO/ZSM-5 aumenta la formación de aromáticos, mientras que en el sistema In₂O₃/HZSM-5 e In₂O₃/SAPO-34 se ve incrementada la producción de metano.

Aunque se ha atribuido esta pérdida de sinergia a la desactivación de la zeolita por la disminución de sus sitios ácidos, el mismo autor han señalado en trabajos posteriores que el fenómeno ocurre independientemente de la proximidad entre los catalizadores, debido a la migración de indio hacia la zeolita durante la reacción (Gao et al., 2017, 2018). Por tanto, aún no existe una explicación concluyente. Comprender cómo influye la proximidad entre los catalizadores sigue siendo un tema de interés.

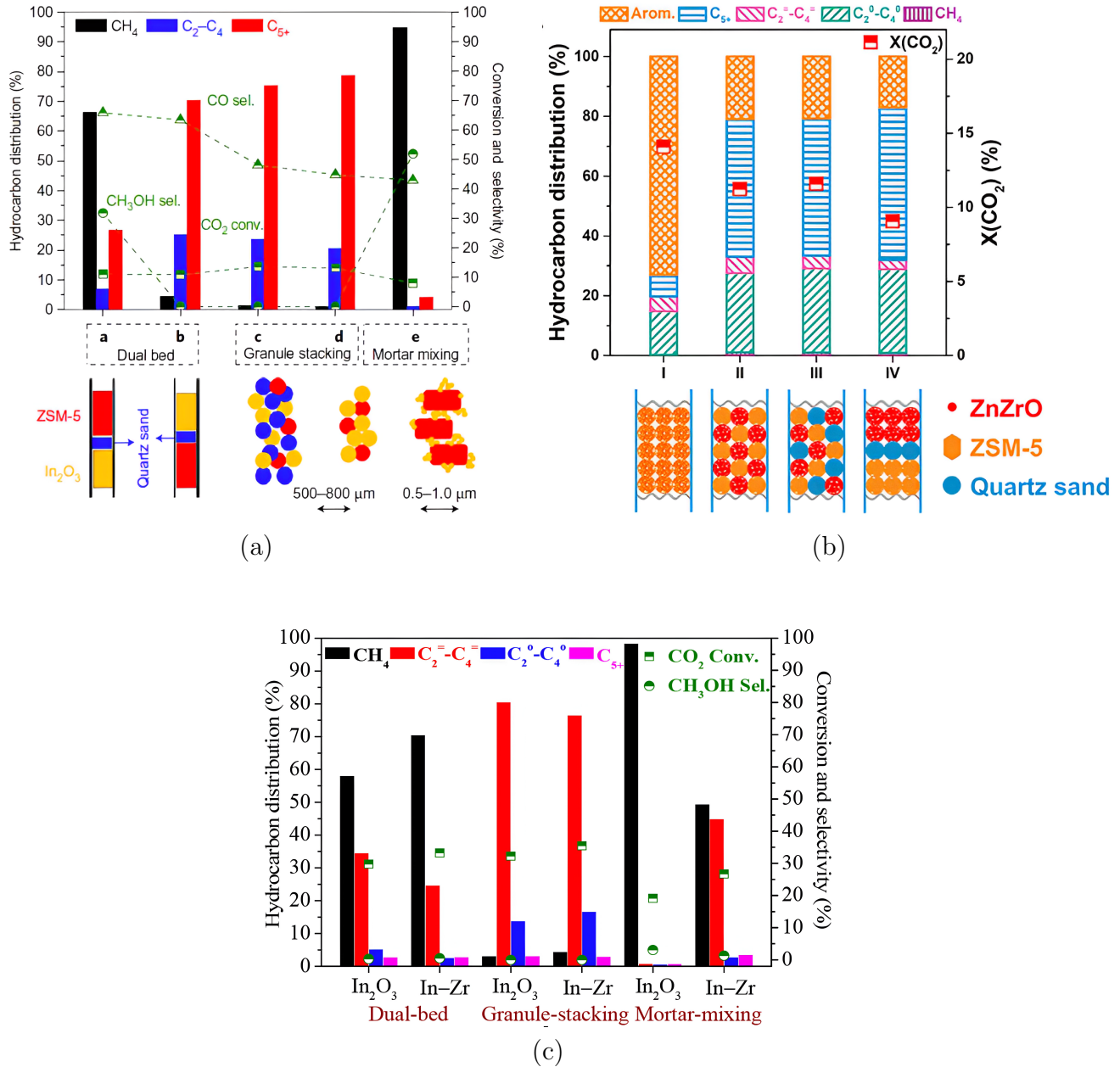


Figura 3.10: Efecto de la proximidad entre catalizadores sobre la catálisis bifuncional de H₂ y CO₂ a hidrocarburos sobre los sistemas: (a) In₂O₃/HZSM-5 a 30 bar, 340°C y 9000 mL/g/h (Gao et al., 2017), (b) ZnZrO/ZSM-5 a 40 bar, 320°C y 1200 mL/g/h (Li et al., 2019), y (c) In₂O₃/SAPO-34 a 30 bar, 400°C y 9000 mL/g/h (Gao et al., 2018).

Una última comparación es presentada en las Figuras 3.11 y 3.12, donde se analiza la conversión de H₂ y CO₂ bajo las condiciones operativas de la conversión directa, tanto para sistemas con óxidos metálicos por si solos como para aquellos combinados con zeolitas. Los resultados muestran que el proceso bifuncional ha mejorado significativamente la eficiencia de conversión, independientemente del tipo de zeolita empleado. Además, es observado que el In₂O₃, a altas temperaturas, presenta

cierta selectividad hacia la formación de metano (CH_4).

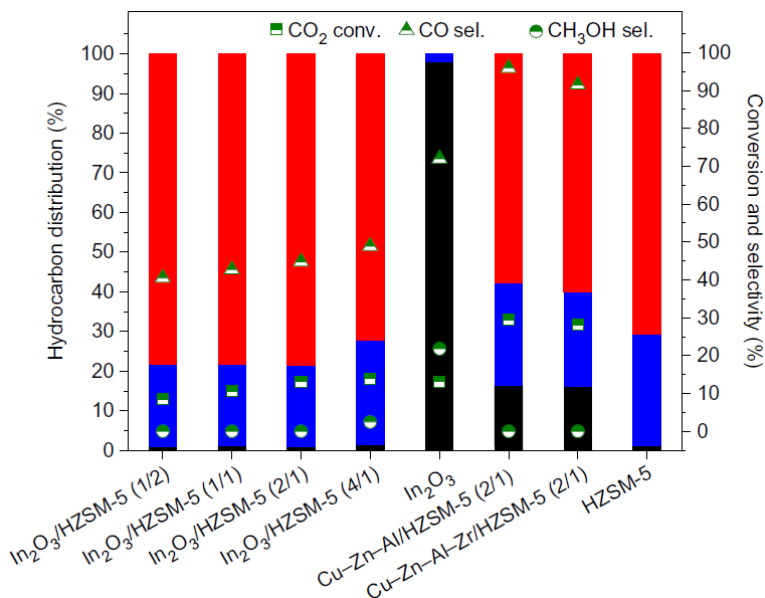


Figura 3.11: Hidrogenación de CO_2 a 30 bar, 340°C y 9000 mL/g/h sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ con y sin zeolita, y $\text{Cu-Zn-Al-Zr}/\text{HZSM-5}$ (Gao et al., 2017).

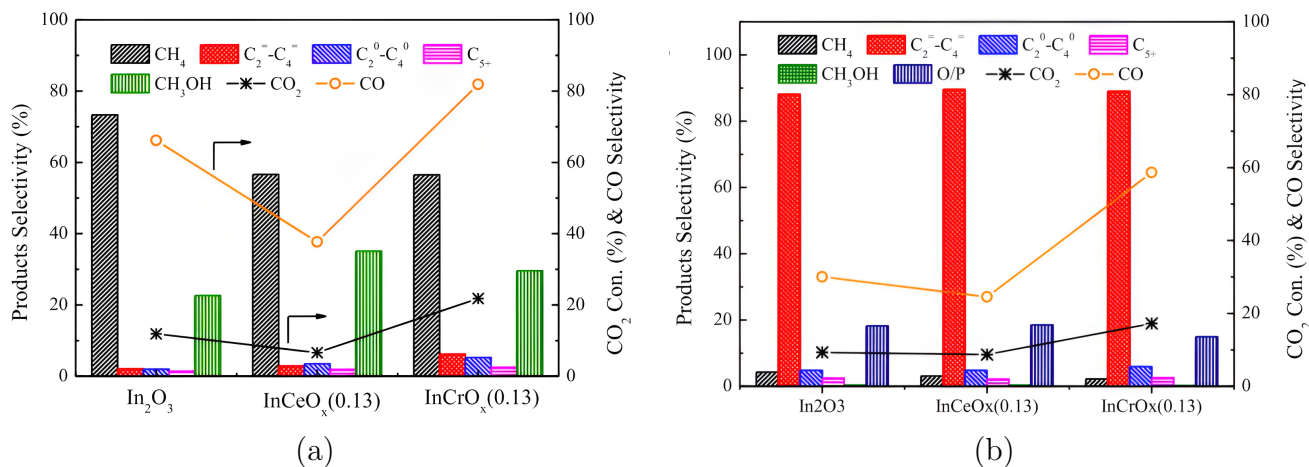


Figura 3.12: Hidrogenación de CO_2 a 10 bar, 350°C y 4000 mL/g/h sobre $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SAPO-34}$, $\text{InCeO}_x(0.13)/\text{SAPO-34}$, y $\text{InCrO}_x(0.13)/\text{SAPO-34}$: (a) Sin zeolita, y (b) Con zeolita (Wang et al., 2020a).

En resumen, se ha reportado que la conversión directa mediante un proceso bifuncional alcanza mayores conversiones de CO_2 , junto con una ligera disminución en la selectividad hacia CO (Tan et al., 2021). Esto es atribuido al papel del metanol como intermediario, el cual es consumido durante la reacción, lo que desplaza el equilibrio de la reacción en la Ec. (3.1) hacia el consumo de

CO₂. A su vez, la formación de agua como subproducto favorece la extensión de la vida útil de los catalizadores, ya que contribuye a reducir la formación de coque (Tan et al., 2021).

3.3 Estructuras del In₂O₃ y Síntesis de Metanol

La conversión directa de H₂ y CO₂ a hidrocarburos implica, como paso inicial, la formación de metanol. Por ello, resulta fundamental comprender la estructura y las propiedades superficiales del catalizador responsable de esta reacción intermedia.

El In₂O₃ es un catalizador que ha sido de particular interés en la conversión directa por su mayor estabilidad a altas temperaturas, y debido a que en su superficie se puede adsorber tanto el CO₂ como el H₂ (Ye et al., 2013). El H₂ puede ser adsorbido disociativamente en átomos de distinto elemento (In y O), es decir, heterogéneamente, o de forma homogénea, cuando es adsorbido en átomos de igual elemento. Por otro lado, el CO₂ es adsorbido en las vacancias de oxígeno formadas en la superficie del In₂O₃ (Ye et al., 2012). Complementariamente, también se ha estudiado el uso combinado con metales, como el Pd, Rh, Ru, Ag, Re, Ir, Pt, Au, Ni, Al, Co, Cu, Ga, entre otros, esto con el fin de mejorar la adsorción disociativa del H₂ (Shen et al., 2022; Yang et al., 2024).

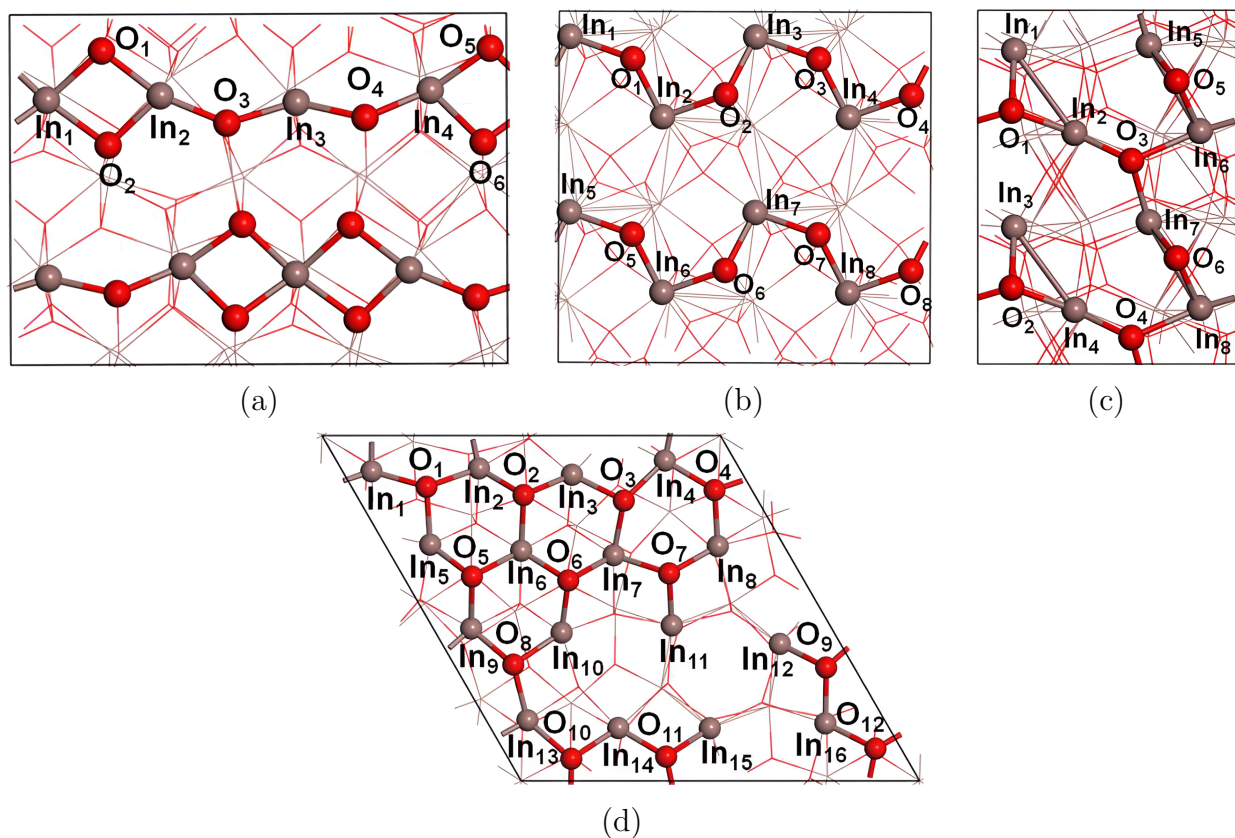


Figura 3.13: Estructura de las superficies prístinas del In₂O₃: (a) *c*-(110), (b) *h*-(012), (c) *h*-(104), y (d) *c*-(111) (Dang et al., 2020). Colores: In, Gris; O, Rojo.

En la Figura 3.13 son mostradas las estructuras de las distintas superficies del In_2O_3 . El In_2O_3 presenta tres tipos de fases, con sus respectivas superficies estables. Estas fases son la cúbica (*c*), la hexagonal (*h*), y la ortoromboica (*o*). De estas tres, solo las primeras dos son formadas a condiciones comunes de presión, y temperatura de operación. Teniendo como superficies más estables las (110) y (111) para la fase cúbica, y las (104) y (012) para la fase hexagonal (Dang et al., 2020).

Como se ha comentado anteriormente, para la adsorción del CO_2 es esencial la formación de vacancias de oxígeno en las superficies prístinas del In_2O_3 . De tal manera, que una alta energía de formación de vacancia se relaciona con la generación un sitio altamente reactivo (Qin and Li, 2020). En la Figura 3.14, son presentadas las estructuras de las distintas superficies con las vacancias de oxígeno que más favorecen la adsorción del CO_2 .

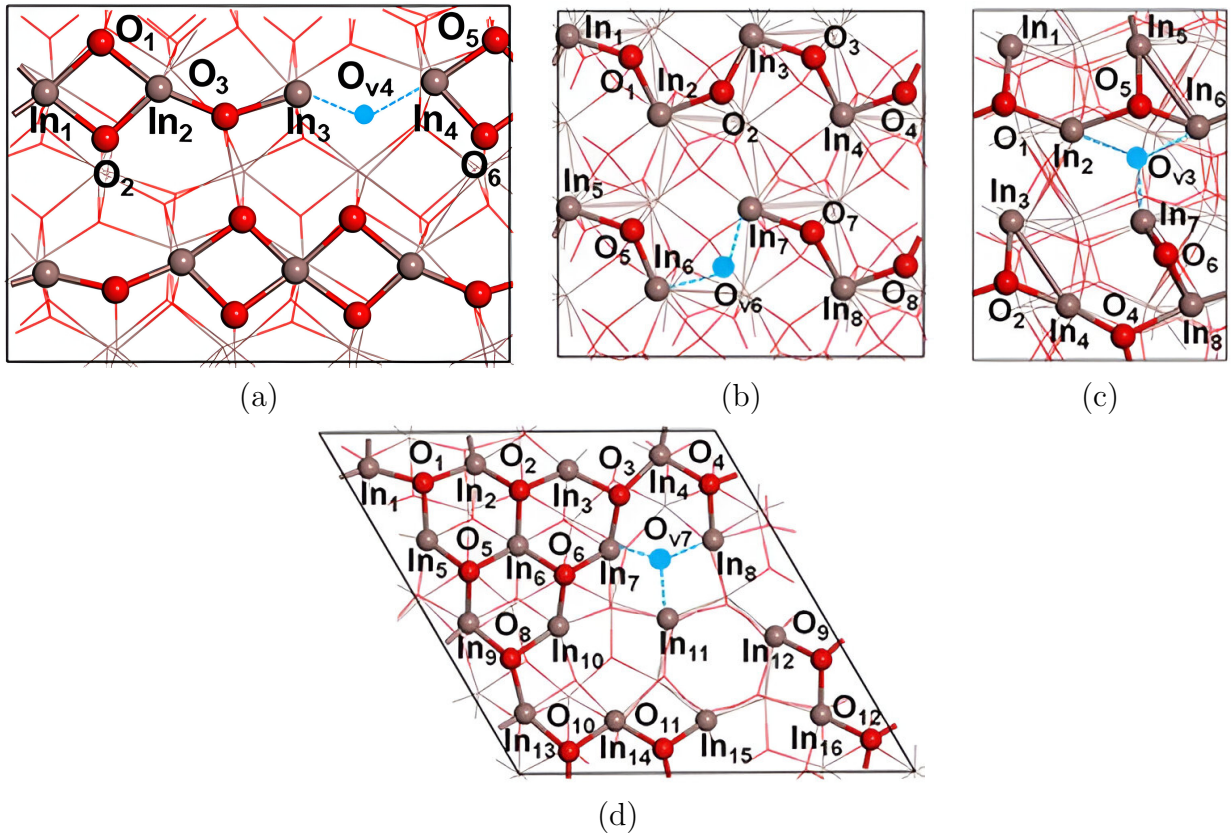


Figura 3.14: Estructura de las superficies con vacancias de oxígeno del In_2O_3 : (a) *c*-(110), (b) *h*-(012), (c) *h*-(104), y (d) *c*-(111) (Dang et al., 2020). Colores: In, Gris; O, Rojo; Vacancia, Azul.

Es importante que estas vacancias ocurran espontáneamente, por lo mismo se ha estudiado como afecta la presencia de vacancias a la formación de nuevas vacancias, obteniendo que para el *c*-(110), el *h*-(012) y el *h*-(104) la energía se mantiene relativamente constante, y siempre favorable a la formación de vacancias (Qin and Li, 2020). Lo anterior es mostrado en la Figura 3.15.

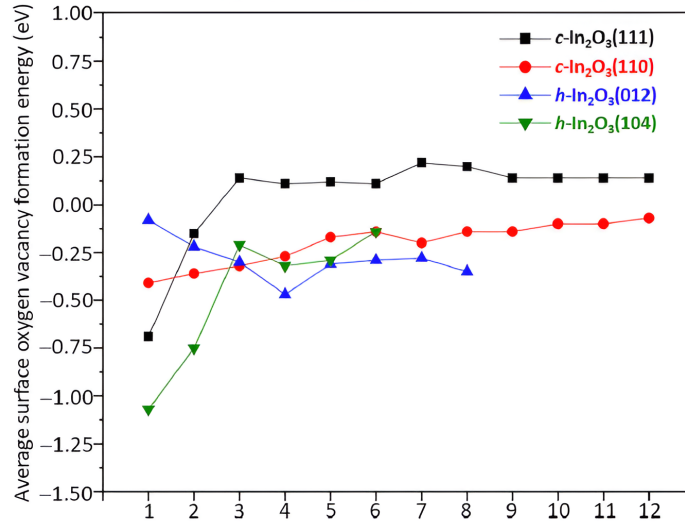


Figura 3.15: Energía de formación de las vacancia de oxígeno para las superficies de In_2O_3 con diferentes números de vacancias de oxígeno (Qin and Li, 2020).

De forma similar, otros estudios han demostrado que varias capas de In_2O_3 pueden reducirse; sin embargo, la reducción excesiva no favorece la formación de metanol (Cao et al., 2021). Se ha identificado un óptimo con una sola capa reducida, como se muestra en la Figura 3.16.

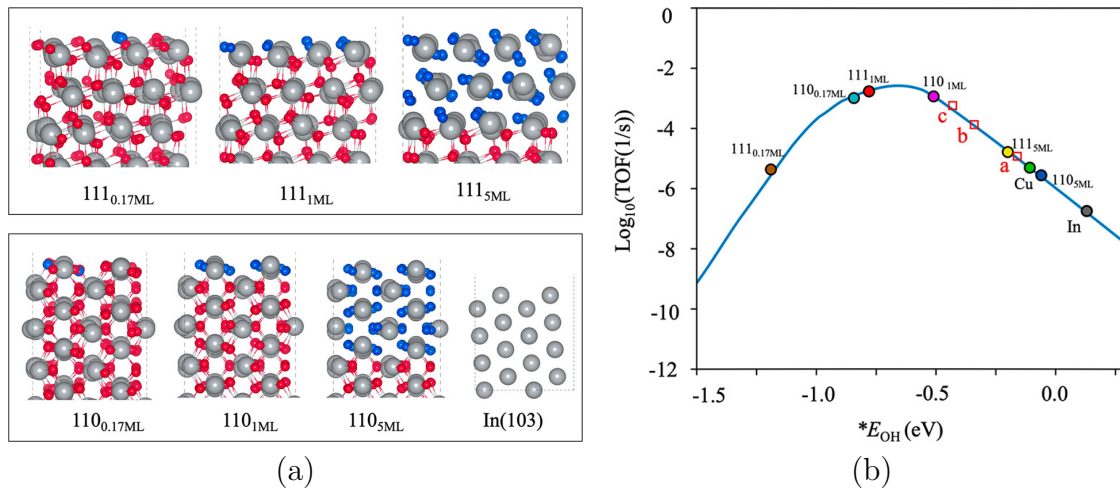


Figura 3.16: Vacancias de oxígeno en distintas capas del In_2O_3 : (a) configuraciones del In_2O_3 variando el número de vacancias de oxígeno, y (b) óptimo de formación de metanol a distintos números de vacancias de oxígeno (Cao et al., 2021). Colores: In, Gris; O, Rojo; Vacancia, Azul.

Diversos trabajos han sido realizados para analizar cual de estas superficies es la más estable y favorece la producción de metanol. Algunos autores han obtenido que la estabilidad de las superficies sigue el siguiente orden $c\text{-}(111) > c\text{-}(110) \approx h\text{-}(012) > h\text{-}(104)$ (Qin and Li, 2020).

Además, analizando las energías de adsorción y activación asociadas a las etapas limitantes, en

la formación teórica de metanol y CO, se ha concluido que c -(110) y h -(012) favorecen la formación de CO, mientras que c -(111) y h -(104) favorecen la formación de metanol (Dang et al., 2020).

Otros trabajo han planteado que la formación de CO está suprimida debido a que no es cinéticamente favorable (Wang et al., 2021), al tener solo la formación de metanol posteriormente se ha realizado un análisis micro cinético, obteniendo que una mayor frecuencia de recambio (TOF) del metanol se da en el c -(110) en comparación al c -(111) (Wang et al., 2021). Lo anterior es presentado en la Figura 3.17.

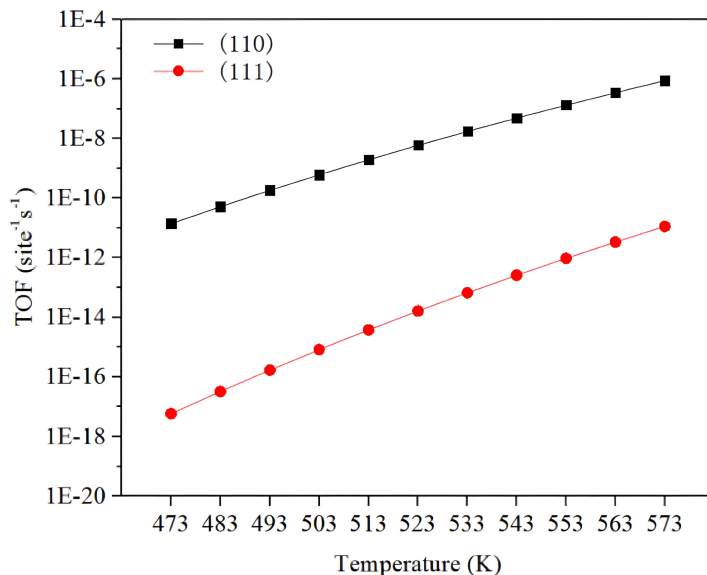


Figura 3.17: TOF de metanol con respecto a la temperatura a 40 bar y con $H_2/CO_2=3$ (Wang et al., 2021).

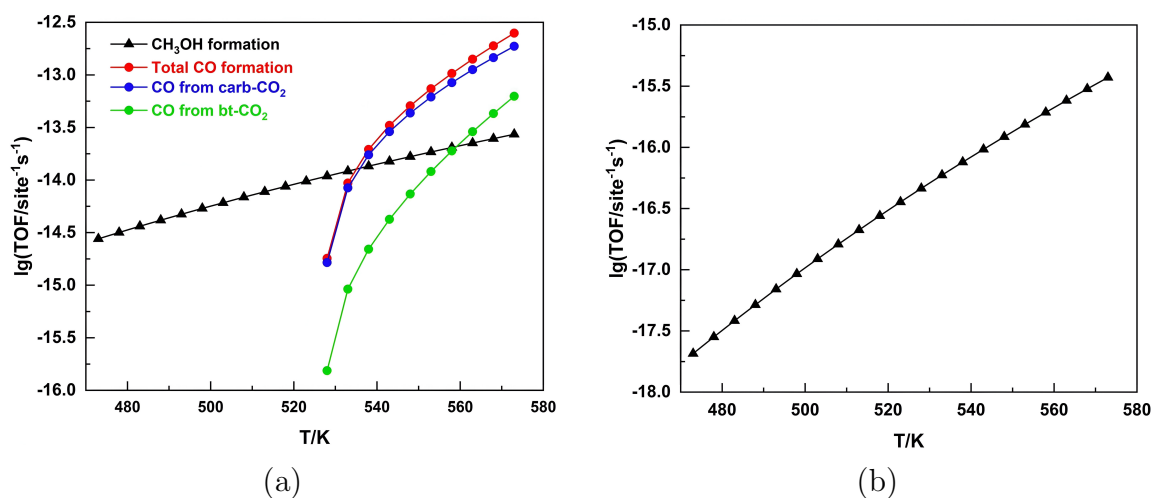


Figura 3.18: TOF de metanol y CO con respecto a la temperatura a 50 bar para: (a) h -(012), y (b) h -(104) (Qin et al., 2021a).

Análogamente, en la Figura 3.18 es mostrado un análisis microcinético en donde es comparado h -(012) y h -(104). Los resultados han mostrado que en el h -(104) solo se forma metanol, mientras que en el h -(012) la formación de CO es más predominante a partir de cierta temperatura (Qin et al., 2021a).

Si bien, en la literatura se han llegado a distintas conclusiones respecto a la mejor superficie para la formación de metanol, las principales candidatas son las c -(110), c -(111) y h -(104), todas con sus ventajas y desventajas como se ha planteado anteriormente. Pero dentro de éstas, la superficie c -(110) ha sido la más estudiada y validada experimental y teóricamente (Qin et al., 2021b).

3.4 Mecanismos de Reacción en la Hidrogenación de CO₂ a Metanol sobre In₂O₃ y en el Proceso MTH

Los mecanismos de reacción detrás de la hidrogenación de CO₂ sobre In₂O₃, han sido primera y ampliamente estudiados sobre la superficie c -(110) (Ye et al., 2012, 2013), y este mismo luego ha buscado ser replicado en otras superficies como h -(012) y h -(104) (Qin et al., 2021a).

Para los distintos mecanismos establecidos el punto de partida es el CO₂ adsorbido en la vacancia de oxígeno (COO*, el * indica el átomo adsorbido), un ejemplo de esto es apreciado en la Figura 3.19. Por otro lado, el H₂ es adsorbido como dos átomos de H*.

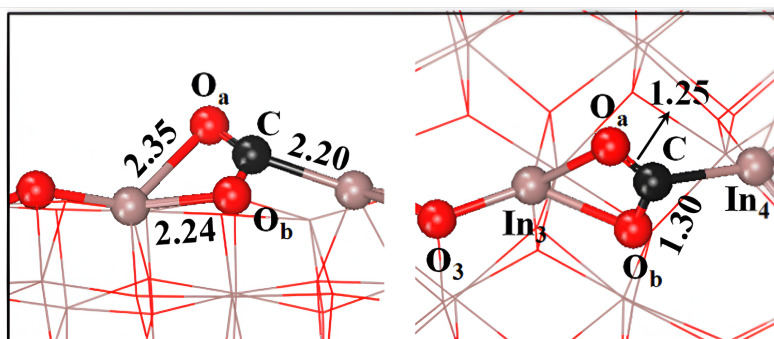


Figura 3.19: Estructura del CO₂ adsorbido sobre la superficie del c -In₂O₃(110) con vacancias de oxígeno (Ye et al., 2013). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.

Han sido planteadas tres posibles opciones para el CO₂: la descomposición, la protonación a COOH*, y la hidrogenación a HCOO* (Wang et al., 2021). La descomposición consiste en que uno de los oxígenos complete la vacancia y, en consecuencia, se genere una molécula de CO (ver Figura 3.20). Esta opción no es favorable energéticamente y, además, cinéticamente no posible, ya que tiene una energía de activación superior a 1.5 eV (Wang et al., 2021).

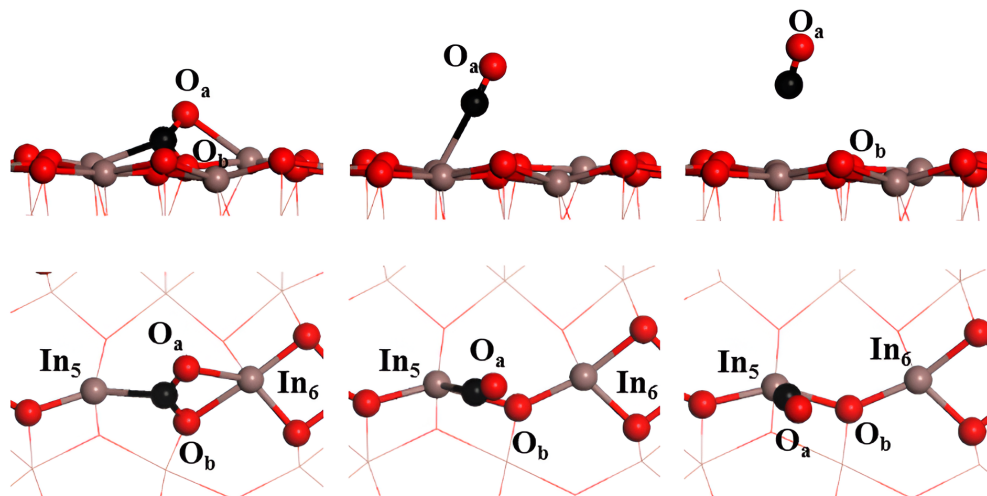


Figura 3.20: Estructura inicial, de transición y final de la descomposición del CO_2 adsorbido sobre la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno (Wang et al., 2021). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.

Ahora bien, para la protonación a COOH^* e hidrogenación a HCOO^* , es necesario primero diferenciar entre la fisisorción y quimisorción del CO_2 sobre el In_2O_3 . En la Figura 3.21, son presentadas las estructuras del ln-CO_2 (*linear*) y del bt-CO_2 (*bent*), correspondientes a la fisisorción y quimisorción respectivamente.

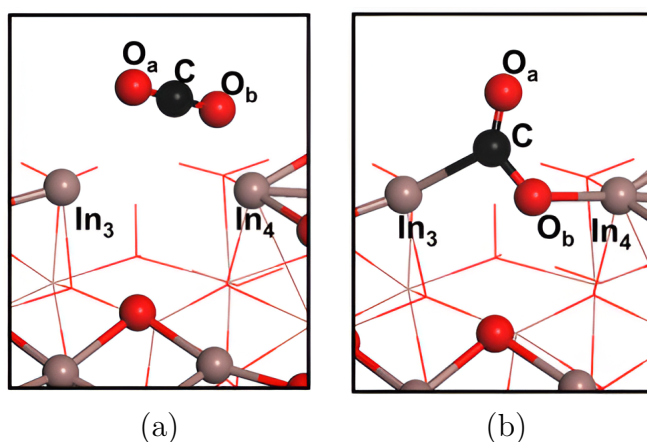


Figura 3.21: Estructura de las distintas formas en que el CO_2 es adsorbido sobre la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno: (a) ln-CO_2 , y (b) bt-CO_2 (Qin et al., 2021b). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.

A partir de esto, se han planteado mecanismos que relacionan al ln-CO_2 como precursor en la formación de metanol, y al bt-CO_2 como precursor en la del CO (Qin et al., 2021b). Estos mecanismos se presentan en la Figura 3.22. Se encuentra en la hidrogenación del CO_2 una reacción sin barrera desde mono-HCOO^* a bi-HCOO^* , mientras que en la protonación del CO_2 , además de

formar el COOH^* , este puede dar paso a $[\text{CO} + \text{OH}]^*$, explicando así la formación de CO.

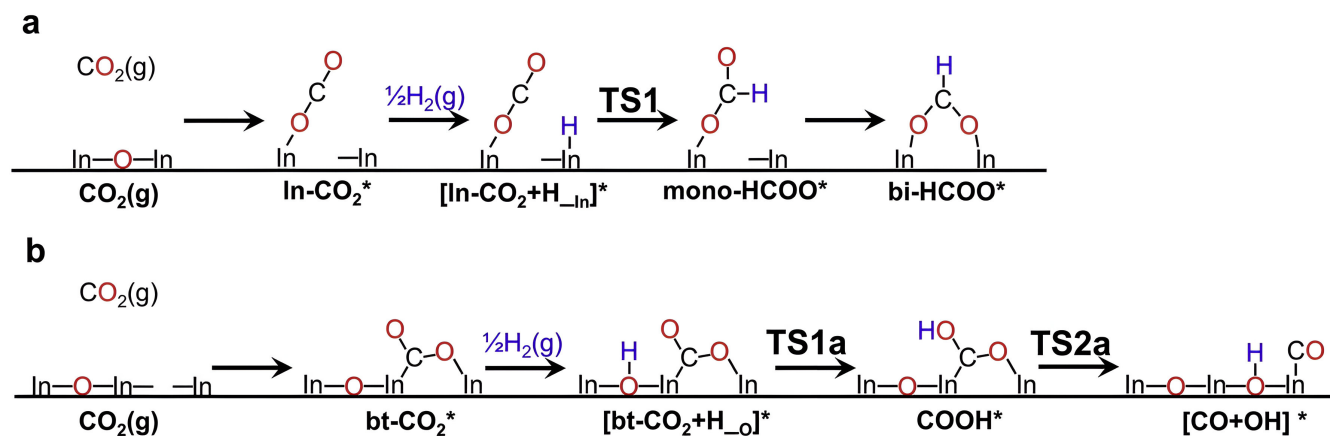


Figura 3.22: Esquema de los mecanismo de reacción de: (a) hidrogenación del CO_2 a HCOO^* , y (b) protonación del CO_2 a COOH^* . Adaptado desde Qin et al. (2021b).

A partir de los resultados presentados en la Tabla 3.1, se observa una misma tendencia, pese a las diferencias en los valores: la ruta más favorable, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético, es la hidrogenación de CO_2 a HCOO^* , al presentar las menores energías de reacción y de activación. Esto respalda la selectividad del In_2O_3 hacia la formación de metanol por sobre la de CO, y sugiere que el mecanismo de hidrogenación de CO_2 debe considerar únicamente al metanol como producto final.

Tabla 3.1: Energías de reacción y activación para la hidrogenación, y protonación de CO_2 sobre la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno.

Reacción elemental	Dang et al. (2020)		Ye et al. (2013)	
	ΔE , eV	E_a , eV	ΔE , eV	E_a , eV
$[\text{In-CO}_2 + \text{H}_{\text{In}}]^* \rightarrow \text{mono-HCOO}^*$	0.15	0.24	-0.21	0.15
$[\text{bt-CO}_2 + \text{H}_\text{O}]^* \rightarrow \text{COOH}^*$	0.51	1.26	1.39	2.99
$\text{COOH}^* \rightarrow [\text{CO} + \text{OH}]^*$	0.40	0.71	-	-

No obstante, para obtener metanol a partir del HCOO^* han sido planteados tres posibles rutas, nombradas en función de los intermediarios que ellas participan, estos son la ruta del HCOOH , del H_2COH , y del H_3CO (Wang et al., 2021). En la Figura 3.23 son esquematizados los posibles mecanismos asociados a cada ruta.

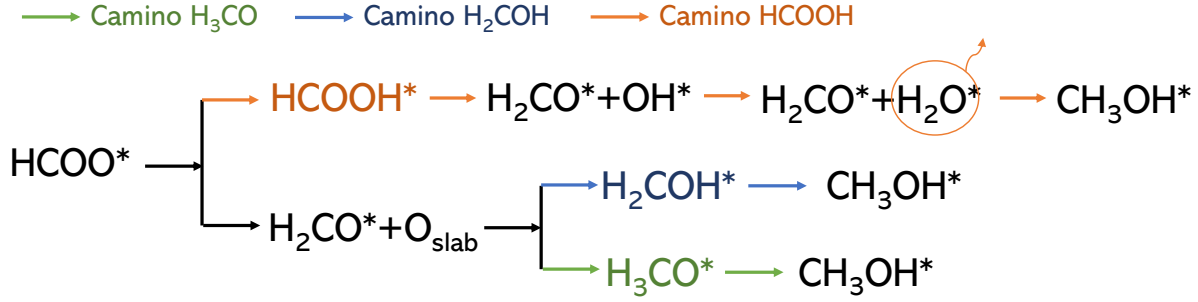


Figura 3.23: Esquema de los posibles mecanismos de reacción en la síntesis de metanol a partir de HCOO^* . Elaborado a partir del trabajo de Wang et al. (2021).

A partir de los resultados presentados en la Tabla 3.2, se observa que la ruta a través de HCOOH^* no es viable, ni desde el punto de vista termodinámico ni cinético, debido a los altos valores de energía de reacción y de activación asociados a su primer paso. Como consecuencia, se ve favorecida la formación de H_2CO^* y que un átomo de oxígeno completa la vacancia en la superficie.

Tabla 3.2: Energías de reacción y activación para las reacciones elementales en la formación de metanol, presentes en los posibles mecanismos a partir de HCOO^* sobre la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno.

Reacción elemental	Wang et al. (2021)		Dang et al. (2020)		Ye et al. (2013)	
	ΔE , eV	E_a , eV	ΔE , eV	E_a , eV	ΔE , eV	E_a , eV
$[\text{HCOO} + \text{H}]^* \rightarrow \text{HCOOH}^*$	1.31	3.75	-	-	-	-
$[\text{HCOO} + \text{H}]^* \rightarrow \text{H}_2\text{CO}^* + \text{O}_{\text{slab}}$	0.47	1.17	1.18	1.25	0.05	0.57
$[\text{H}_2\text{CO} + \text{H}]^* \rightarrow \text{H}_2\text{COH}^*$	0.48	1.11	-	-	0.83	1.33
$[\text{H}_2\text{COH} + \text{H}]^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^*$	-0.06	2.79	-	-	-0.59	2.52
$[\text{H}_2\text{CO} + \text{H}]^* \rightarrow \text{H}_3\text{CO}^*$	-0.16	0.28	-0.43	0.11	-0.62	1.14
$[\text{H}_3\text{CO} + \text{H}]^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^*$	-0.05	0.53	-0.04	0.02	0.21	0.33

Entre las rutas del H_3CO^* y H_2COH^* , la primera presenta una etapa posterior al H_2CO^* más favorable desde el punto de vista termodinámico, y una etapa final en la formación de metanol más favorable cinéticamente que sus equivalentes en la ruta vía H_2COH^* . Por lo tanto, la síntesis de metanol sobre la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno procede preferentemente a través del H_3CO^* como intermediario (Ye et al., 2013).

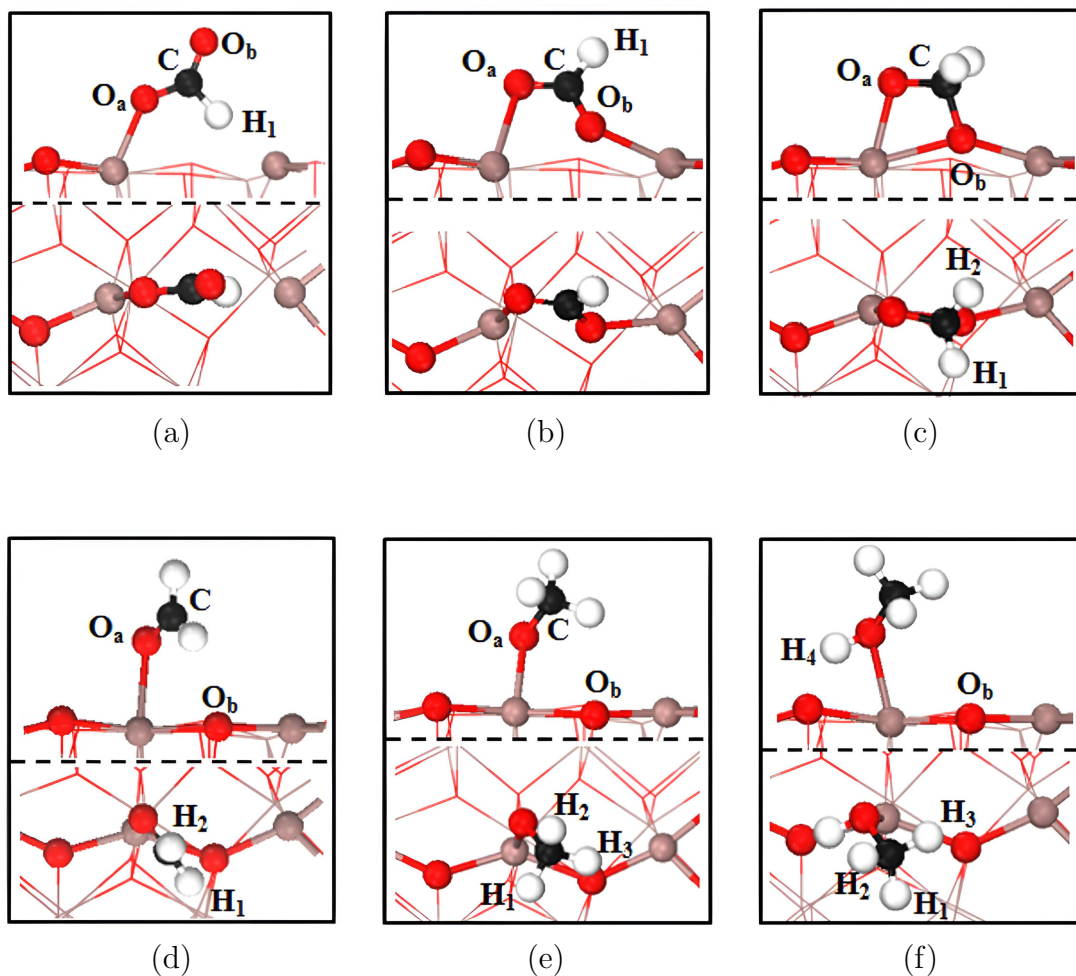


Figura 3.24: Estructura de los intermediarios en la síntesis del metanol, sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con vacancias de oxígeno: (a) mono- HCOO^* , (b) bi- HCOO^* , (c) bi- H_2CO^* , (d) mono- H_2CO^* , (e) H_3CO^* , y (f) CH_3OH^* (Ye et al., 2013). Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro.

También han sido realizados estudios en la superficie $c\text{-}(111)$, y se han obtenido las mismas conclusiones (Wang et al., 2021), por lo que se ha considerado este como el mecanismo que sigue la reacción en el In_2O_3 , independientemente de la superficie. La estructura de los intermediarios en las reacciones del mecanismo de la síntesis del metanol, sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, son presentadas en la Figura 3.24.

Por otro lado, el mecanismo de reacción detrás del proceso MTH aún no está claramente definido. No obstante, existe consenso en que puede ser descrito en tres etapas principales. En primer lugar, la deshidratación del metanol conduce a la formación de dimetil éter (DME). En segundo lugar, el DME sufre otra deshidratación para generar olefinas ligeras. Finalmente, estas olefinas actúan como intermediarios en rutas de oligomerización, metilación e hidrogenación que dan lugar a olefinas pesadas, compuestos aromáticos y parafinas de cadena corta y larga (Arias Gallego et al., 2024).

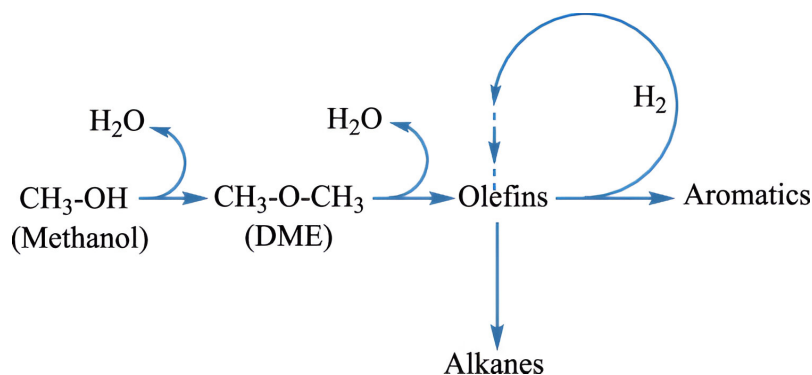


Figura 3.25: Esquema simplificado de las reacciones en el proceso MTH (Arias Gallego et al., 2024).

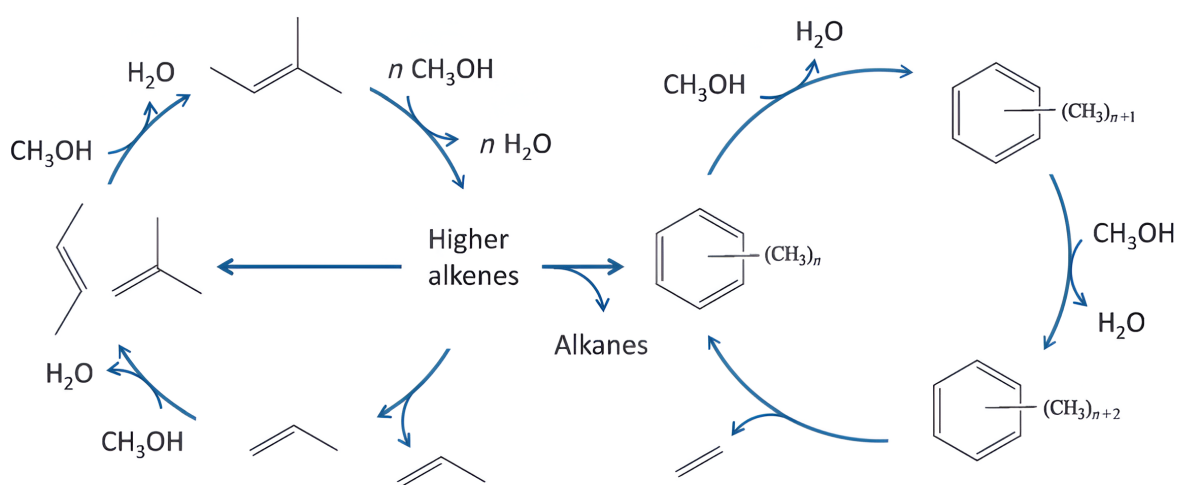


Figura 3.26: Diagrama del ciclo dual para la conversión de metanol a hidrocarburos (Olsbye et al., 2012).

Un esquema de este proceso se muestra en la Figura 3.25, este es comúnmente conocido como el modelo del *hydrocarbon-pool*. También se han propuesto otros mecanismos, como el modelo del ciclo dual, mostrado en la Figura 3.26. En este enfoque, es incorporado un ciclo de aromáticos acoplado al ciclo de olefinas, donde la reacción de aromáticos metilados conduce a una formación adicional de olefinas ligeras.

Independiente del modelo adoptado, las olefinas ligeras, entre ellas el etileno, son consideradas intermediarios clave en la síntesis de hidrocarburos a partir de metanol. Por ello, resulta crucial estudiar cómo interactúan estas especies con la superficie de In_2O_3

3.5 Fundamentos Teóricos del DFT

Dado que el trabajo realizado emplea cálculos basados en DFT como herramienta central, es necesario ahondar en sus fundamentos teóricos. La Teoría del Funcional de Densidad (DFT) es un enfoque de la mecánica cuántica que ha permitido estudiar sistemas con múltiples electrones sin la necesidad de resolver explícitamente la ecuación de Schrödinger, un problema de muchos cuerpos, prácticamente imposible de resolver de manera exacta (Capelle, 2006).

El DFT es comúnmente empleado como herramienta de cálculo de propiedades como la energía de adsorción de moléculas o la estructura de bandas en sólidos (Capelle, 2006).

La forma de resolver el problema de muchos cuerpos mediante la ecuación de Schrödinger involucra establecer el potencial externo, $v(r)$, que viene dado por los núcleos atómicos presentes en el sistema, obtener la función de onda, Ψ , a partir de la ecuación de Schrödinger (Ec. (3.6)). Luego con esta obtener el valor esperado de los observables, como por ejemplo, la densidad electrónica, $n(r)$ (Capelle, 2006).

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v(r_i) \right) + \sum_{i<j}^N \frac{q^2}{|r_i - r_j|} \right] \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (3.6)$$

Formalmente, el DFT es establecido a partir de los teoremas de Hohenberg-Kohn (Eschrig, 1996). El primer teorema ha establecido que existe una equivalencia entre el potencial externo y la densidad electrónica, de tal manera que todos los observables podrían ser obtenidos como un funcional de la densidad electrónica (Hohenberg and Kohn, 1964). El segundo teorema ha establecido que existe un único funcional para la energía en función de la densidad electrónica, $E[n]$, de tal manera que aquella densidad electrónica que minimice la energía, n_0 , corresponde al estado fundamental del sistema (Hohenberg and Kohn, 1964). Esto último es presentado en la Ec. (3.7).

$$E[n_0] = \min_{n(r)} E[n] \quad (3.7)$$

Para obtener el estado fundamental, es necesario que previamente se haya establecido una expresión para el funcional de la energía, aquí aparece el trabajo de Kohn y Sham.

Estos propusieron un esquema auto-consistente de ecuaciones, en donde a partir de un sistema ficticio de partículas no interactuantes se determina la densidad electrónica del sistema real con interacciones (Kohn and Sham, 1965). Esto es reflejado en las ecuaciones (3.8) a (3.11).

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (3.8)$$

$$v_{eff}(r) = v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (3.9)$$

$$E[n] = T_s[n] + \int v_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n] \quad (3.10)$$

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (3.11)$$

En este enfoque, la densidad electrónica es obtenida a partir de unos orbitales ficticios, ψ_i , que vienen dados por un potencial efectivo, v_{eff} , el cual a su vez también depende de la densidad electrónica. Este esquema auto-consistente (SCF) de ecuaciones planteado por Kohn-Sham es resuelto de manera iterativa hasta alcanzar una cierta convergencia (Eschrig, 1996).

Si bien el segundo teorema de Hohenberg-Kohn ha establecido que existe un único funcional para la energía, éste no ha podido ser determinado exactamente. Para aproximar su valor en las ecuaciones de Kohn-Sham aparece el término de intercambio y correlación (xc). En él, son agrupadas las diferencias entre un sistema interactuante y uno no interactuante, lo que ha dado lugar a distintos tipos de funcionales que aproximan su contribución (Eschrig, 1996).

En el trabajo de Perdew and Schmidt (2001) ha sido propuesta la idea de una escalera de Jacob, *Jacob's ladder*, de los funcionales de DFT. En esta analogía, la escalera entre “la tierra y el cielo” guarda relación con la precisión mostrada por distintos tipos de grupos de funcionales, de modo que cada peldaño corresponde a una solución más precisa, pero con un mayor costo computacional asociado.

En la Figura 3.27 es esquematizada esta idea, encontrando cinco peldaños, los cuales corresponden a los principales grupos en los que se clasifican los funcionales.

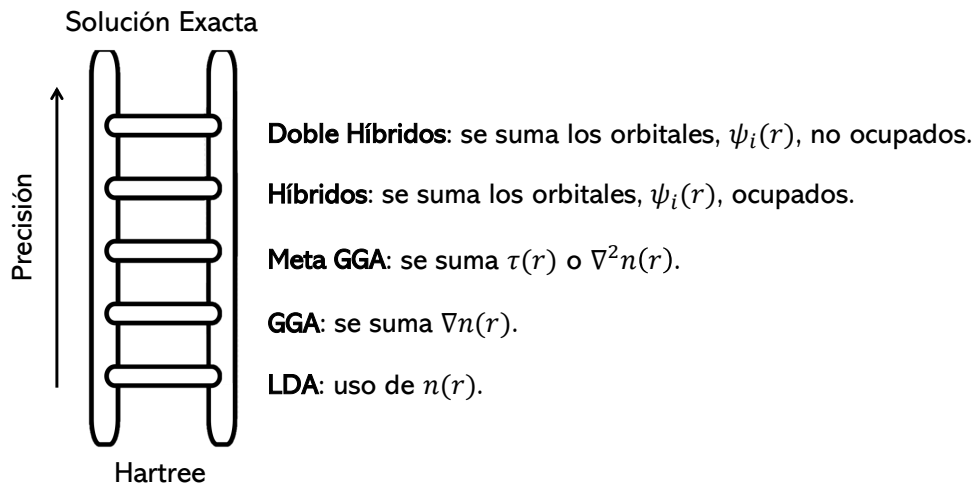


Figura 3.27: Escalera de Jacob de los funcionales en DFT. Elaborado a partir del trabajo de Perdew and Schmidt (2001).

El primer peldaño, los funcionales tipo *Local Density Approximation* (LDA), han sido la primera aproximación considerada en el desarrollo del DFT, y se sostienen en el supuesto de que la densidad

electrónica es homogénea localmente (Sholl and Steckel, 2009). Es útil al estudiar sistemas sólidos compactos, pero no para moléculas, ya que estima mal distancias interatómicas y energías de enlace (Capelle, 2006).

El segundo peldaño, los funcionales *General Gradient Approximation* (GGA) han surgido durante la década de 1990, y su modificación con respecto a LDA es que en estos también se ha tomado en cuenta el gradiente de la densidad, $\nabla n(r)$. Es decir, como varía espacialmente la densidad electrónica (Capelle, 2006). Los dos ejemplos más comunes de este grupo son los funcionales PBE (Perdew et al., 1996) y BLYP (Becke, 1988; Lee et al., 1988), el primero para estudiar sólidos y sistemas periódicos, y el segundo en química molecular.

Cronológicamente los funcionales del cuarto peldaño, es decir, los funcionales híbridos, han surgido posteriormente a los GGA, aunque su desarrollo ha ocurrido en paralelo (Capelle, 2006). Estos funcionales se han basado en la idea de mejorar la precisión de los resultados mediante la combinación del término de intercambio exacto de la teoría de Hartree-Fock (HF) con las energías de intercambio y correlación de un funcional GGA, aunque a costa de un mayor requerimiento computacional (Sholl and Steckel, 2009). Un ejemplo de su estructura se muestra en la Ec. (3.12).

$$E_{xc}^{hybrid} = a \cdot E_x^{HF} + (1 - a) \cdot E_x^{DFT} + E_c^{DFT} \quad (3.12)$$

Donde a representa la fracción del intercambio exacto que es incorporado, con valores típicamente cercanos a 0.25 (Koch and Holthausen, 2001). El funcional más utilizado de este grupo es B3LYP (Becke, 1993; Stephens et al., 1994), ampliamente empleado por su capacidad para predecir con éxito propiedades de moléculas orgánicas. No obstante, también son utilizados otros funcionales híbridos como PBE0 (Adamo and Barone, 1999) y HSE06 (Heyd et al., 2003), que han demostrado un mejor desempeño en sistemas sólidos, donde B3LYP ha presentado limitaciones en su precisión predictiva.

Los funcionales híbridos son no locales y requieren del uso explícito de los orbitales ocupados de la ecuación de Kohn–Sham, lo que los convierte en opciones computacionalmente costosas. Por esta razón, durante la década de 2000 surgieron los funcionales del tercer peldaño, conocidos como Meta-GGA (Sholl and Steckel, 2009).

Estos extienden la precisión de los funcionales GGA mediante la incorporación de la densidad de energía cinética de los orbitales de Kohn–Sham, $\tau(r)$ (Ec. (3.13)), o del laplaciano de la densidad electrónica, $\nabla^2 n(r)$. Desde el punto de vista computacional, los funcionales Meta-GGA son menos costosos que los híbridos y han permitido describir con mayor precisión sistemas periódicos y, en general, de sistemas grandes con muchos átomos (Sholl and Steckel, 2009). Entre los principales representantes de este grupo encontramos TPSS (Tao et al., 2003) y SCAN (Sun et al., 2015).

$$\tau(r) = \frac{1}{2} \sum_{ocupados} |\nabla\psi_i(r)|^2 \quad (3.13)$$

Finalmente, en el último peldaño son encontrados los funcionales doble híbrido, desarrollados como una extensión avanzada de los funcionales híbridos, su denominación proviene del hecho de que, además del tratamiento híbrido aplicado al término de intercambio, es incorporada una parte de correlación electrónica post-Hartree–Fock, típicamente basada en teoría de perturbación de segundo orden, como por ejemplo MP2 (Goerigk and Grimme, 2014).

El primero y más ampliamente utilizado de estos funcionales es el B2-PLYP (Grimme, 2006). Un ejemplo general de sus estructuras es mostrada en la Ec. (3.14). En el caso de B2-PLYP, los coeficientes a_x y a_c adoptan valores de 0.53 y 0.27, respectivamente (Goerigk and Grimme, 2014).

$$E_{xc}^{hybrid} = a_x \cdot E_x^{HF} + (1 - a_x) \cdot E_x^{DFT} + a_c \cdot E_c^{MP2} + (1 - a_c) \cdot E_c^{DFT} \quad (3.14)$$

Cabe destacar que estos funcionales se emplean principalmente en química molecular de alta precisión y para sistemas pequeños, debido al alto costo computacional que implica su aplicación.

Si bien ya hemos abordado los fundamentos esenciales del DFT, para el presente trabajo ha resultado igualmente importante considerar técnicas complementarias. Éstas permiten superar algunas de sus limitaciones conocidas del DFT, especialmente en estudios computacionales de catálisis heterogénea (Sholl and Steckel, 2009).

Una de las primeras extensiones comúnmente incorporadas es la corrección por dispersión. Los funcionales locales (LDA) y semilocales (GGA), si bien efectivos en muchos contextos, presentan serias deficiencias al describir las interacciones de dispersión o fuerzas de London, debido a que estas son de largo alcance y fuertemente no locales. Dichas interacciones juegan un papel crucial en fenómenos como la adsorción de moléculas sobre superficies, siendo por tanto esenciales para modelar con precisión sistemas catalíticos. Para superar esta limitación, se ha propuesto añadir un término adicional a la energía total calculada mediante DFT, que capture explícitamente la interacción de dispersión (Sholl and Steckel, 2009), como el que es mostrado en la Ec. (3.15).

$$E_{disp} = - \sum_{i < j} S \cdot \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} f_{damp}(r_{ij}) \quad (3.15)$$

Donde C_{ij} son coeficientes de dispersión específicos para cada par de átomos i y j , S es un parámetro de ajuste empírico, y f_{damp} es una función de amortiguamiento que modula la interacción a distancias cortas para evitar divergencias.

Esta estrategia, basada en incorporar empíricamente un término de dispersión a los funcionales existentes, es conocida como DFT-D (*Density Functional Theory with Dispersion correction*) (Sholl and Steckel, 2009). Aunque el primer modelo de este tipo fue el llamado DFT-D original (Grimme,

2004), actualmente las variantes más utilizadas son DFT-D3 (Grimme et al., 2010) y su versión modificada con función de amortiguamiento de Becke–Johnson, DFT-D3(BJ) (Grimme et al., 2011). Estas correcciones destacan por su bajo costo computacional y su compatibilidad con una amplia gama de funcionales y sistemas, en donde las fuerzas de dispersión son relevantes y su estudio necesario (Sholl and Steckel, 2009).

Finalmente, la última técnica complementaria aplicada es utilizada para estudiar las barreras energéticas y los estados de transición de los distintos mecanismos planteados. Este proceso consiste en determinar el camino con la mínima energía que conecta dos configuraciones estables, es decir, desde los reactivos hasta los productos. Este trayecto se denomina camino de mínima energía (MEP, por sus siglas en inglés) (Henkelman et al., 1998).

Uno de los métodos más utilizados para este propósito es el *Nudged Elastic Band* (NEB), en particular su versión mejorada denominada *Climbing Image NEB* (CI-NEB) (Henkelman and Jónsson, 2000; Henkelman et al., 2000). Este método consiste en generar una serie “imágenes” intermedias, idealmente distribuidas de forma uniforme, entre el estado inicial y final. Dichas imágenes son optimizadas simultáneamente siguiendo un camino definido por fuerzas elásticas que las conectan entre sí con el objetivo de aproximarse al MEP, esto es apreciado en la Figura 3.28.

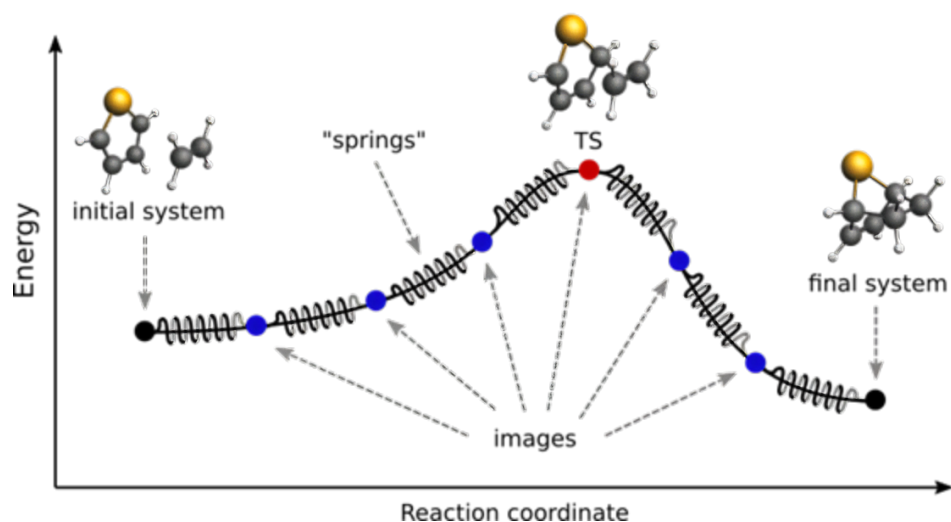


Figura 3.28: Representación del camino de reacción simulado con el método NEB (SCM, 2025b).

Estas fuerzas elásticas, que conectan entre sí las imágenes, las empujan sutilmente en dirección al MEP, evitando que se acumulen en las regiones cercanas a los estados inicial y final durante la optimización. En la Figura 3.29 es ilustrado como funciona el método NEB, donde la imagen de mayor energía es considerada como el estado de transición, el cual corresponde a un punto de silla en la superficie de energía potencial (PES).

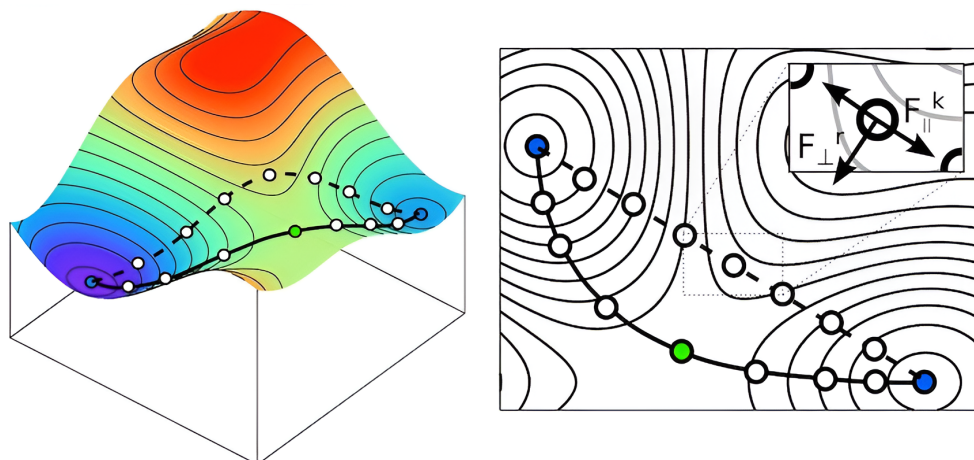


Figura 3.29: Método NEB sobre una superficie de energía potencial (PES), la línea segmentada corresponde a la interpolación inicial de las imágenes intermedias, mientras que la línea continua representa el MEP. Los puntos azules corresponden a los estados inicial y final, mientras que el punto verde al punto de silla (Université de Lille – UMET, 2025).

El *Climbing Image* (CI) es una modificación posterior, en la que a la imagen de mayor energía, denominada imagen escaladora, se le es eliminada la contribución de la fuerza elástica. Esto permite que dicha imagen ascienda con mayor precisión hacia el punto de silla, mejorando así la determinación del estado de transición. En la Figura 3.30 es comparado el uso del CI en el método NEB, se observa que con la inclusión del CI las imágenes son agrupadas más cercanamente al punto de silla, lo que permite una mejor determinación del estado de transición.

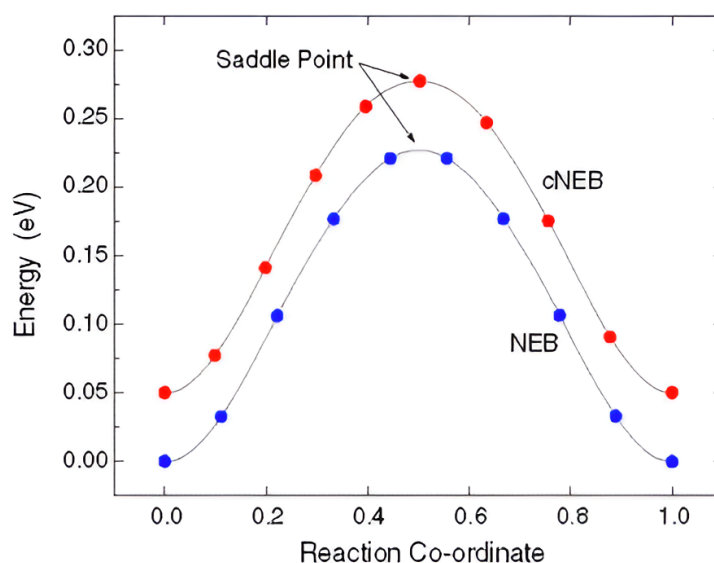


Figura 3.30: Comparación de resultados entre el método NEB (puntos azules) y CI-NEB (puntos rojos). Los puntos de CI-NEB han sido desplazados 0.05 eV para apreciar mejor las diferencias entre ambos métodos (Henkelman-Group, 2025).

Capítulo 4

Metodología y Parámetros Computacionales

4.1 Metodología

El desarrollo de este trabajo ha consistido en la realización de simulaciones DFT para estudiar la interacción del etileno con la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, así como su influencia en los mecanismos de hidrogenación de CO_2 sobre este óxido. Se han determinado energías de adsorción, barreras energéticas y estados de transición para distintas configuraciones del etileno en el sistema.

El diseño experimental ha comenzado con la realización de un *benchmark* de los distintos parámetros de la simulación. Para ello fue optimizada la geometría de la celda unitaria del $c\text{-In}_2\text{O}_3$ bajo el más alto nivel de precisión. A partir de ésta, se calcularon puntos individuales de energía (*single points*) variando los distintos parámetros, con el fin de determinar el nivel mínimo a partir del cual la energía calculada no presenta variaciones significativas. Este procedimiento fue repetido también con la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, y la fisorción del etileno sobre dicha superficie prístina.

En última instancia, el criterio de convergencia del *benchmark* ha sido aplicado sobre la energía de adsorción del caso previamente mencionado. En general, cualquier energía de adsorción de un adsorbato M sobre una superficie S se ha determinado mediante la Ec. (4.1).

$$\Delta E = E_{S/M} - E_S - E_M \quad (4.1)$$

Donde $E_{S/M}$ es la energía del adsorbato adsorbido sobre la superficie, E_S la energía de la superficie y E_M la energía del adsorbato. Lo anterior implica que una energía de adsorción negativa representa un proceso exotérmico, y por ende, termodinámicamente favorable.

Teniendo los parámetros de la simulación definidos, se ha validado el sistema reproduciendo simulaciones previamente reportadas en la literatura (Ye et al., 2013; Qin and Li, 2020), estas

consideran la formación de vacancias de oxígeno en el $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, y la adsorción de CO_2 y H_2 sobre dicha superficie.

Con el sistema validado se han analizado distintas configuraciones de adsorción del etileno sobre la superficie prístina y con vacancias del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, así como también con el CO_2 adsorbido en dicha superficie. Una vez comprobada la interacción entre el etileno y la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, se ha optimizado la geometría de las diferentes etapas del mecanismo de reacción de la hidrogenación de CO_2 sobre dicha superficie, previamente reportado en la literatura (Ye et al., 2013), en el cual ha sido incorporado el etileno como especie adicional en el sistema, evaluando su posible participación en cada etapa del mecanismo mediante distintas configuraciones de adsorción del etileno.

Teniendo optimizadas las distintas configuraciones de adsorción en cada una de las etapas del mecanismo, se ha utilizado el método NEB (*Nudged Elastic Band*) (Henkelman and Jónsson, 2000) para obtener los estados de transición, y a partir de éstos las barreras energéticas asociadas.

4.2 Configuración del Cálculo DFT

Los cálculos de estructura electrónica y de adsorción se realizaron utilizando el programa AMS BAND, en su versión 2024.105, junto con el funcional de intercambio y correlación PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof)(Perdew et al., 1996), corregido mediante la dispersión empírica de Grimme D3 con atenuación de Becke–Johnson (Grimme et al., 2011), es decir, PBE-D3(BJ).

La función de onda de los electrones fue descrita utilizando el *basis set* “TZP”, con una aproximación de *frozen core* “Small”. Para muestrear el espacio recíproco se ha utilizado una malla de *k-points*, generada por el método de Monkhorst-Pack (Monkhorst and Pack, 1976), de $3 \times 3 \times 3$ para la celda unitaria y de $3 \times 3 \times 1$ para la superficie. La *numerical quality* usada fue “Normal”, esto último ha considerado una convergencia de energía de $1 \cdot 10^{-5}$ Ha, de fuerzas de 0.001 Ha/Å y de paso de 0.01 Å.

Todo lo anterior se ha determinado en función de un *benchmark*, presentado en la sección de resultados, utilizando como criterio de convergencia una variación menor a 1 meV en la energía total por átomo.

Tabla 4.1: Coordenadas atómicas del $c\text{-In}_2\text{O}_3$ determinadas mediante XRD (Hagleitner et al., 2012).

Sitio	Símbolo Wyckoff	X	Y	Z
In1	8b	0.25	0.25	0.25
In2	24d	0.466393	0	0.25
O	48e	0.39037	0.15470	0.381852

La estructura de la celda unitaria del $c\text{-In}_2\text{O}_3$ ha sido generada a partir de su grupo espacial, el $Ia\bar{3}$, y las coordenadas atómicas de los distintos sitios de la celda, reportadas en literatura (Hagleitner et al., 2012) y presentadas en la Tabla 4.1.

A partir de esta celda unitaria optimizada con una *lattice constant* de 10.24 \AA ha sido generada la superficie (110) considerando 48 átomos de O y 32 átomos de In distribuidos en cuatro capas, de las cuales las dos inferiores han sido congeladas, mientras que las dos superiores han sido relajadas para permitir su interacción con los adsorbatos, al igual que se ha reportado previamente en la literatura (Ye et al., 2013; Qin and Li, 2020). La superficie optimizada del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ presenta dimensiones de $14.01 \text{ \AA} \times 10.43 \text{ \AA}$, y un ángulo interaxial de 89.4° .

La estrategia utilizada en la estimación de los estados de transición considera el uso del método NEB, hasta alcanzar una convergencia de fuerzas de 0.2 eV/\AA , como método preliminar para estimar dichos estados. En el método NEB, fueron utilizadas entre 10 y 11 imágenes, una constante de resorte de 0.1 eV/\AA^2 y una skewness de 2.0.

Capítulo 5

Resultados

En este capítulo se entregan los principales resultados de las simulaciones, esto considera el benchmark del sistema, la validación de resultados, y la obtención de las energías de adsorción, estados de transición y barreras energéticas para las distintas configuraciones planteadas en este trabajo.

5.1 Benchmark del Sistema

Para realizar el benchmark del sistema, se ha estudiado desde la celda unitaria del $c\text{-In}_2\text{O}_3$ hasta la fisisorción del etileno sobre la superficie prístina del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, lo cual es lo más representativo de los átomos que posteriormente se han trabajado. Para esto se ha variado el *basis set* (DZP, TZP, TZ2P y QZ4P), la *numerical quality* (Basic, Normal, Good y Very Good), el *frozen core* (Large, Medium, Small y None) y los *k-points* (Gamma Only y 3 x 3 x 1) con los que se llevan a cabo la simulación. En la Tabla 5.1 son presentados los resultados para las combinaciones más representativas del benchmark. Los demás resultados del benchmark se reportan en el Apéndice A.

Tabla 5.1: Resultados representativos del benchmark del sistema.

Basis Set	Numerical Quality	Frozen Core	k-points	E_{slab} (eV)	E_{etilen} (eV)	$E_{slab/etilen}$ (eV)	ΔE (eV)
DZP	Good	None	3 x 3 x 1	-426.53	-31.77	-458.94	-0.64
TZP	Good	None	3 x 3 x 1	-429.92	-31.94	-462.46	-0.61
TZ2P	Good	None	3 x 3 x 1	-437.67	-32.01	-470.26	-0.58
TZ2P	Basic	None	3 x 3 x 1	-437.24	-32.00	-469.79	-0.56
TZ2P	Normal	None	3 x 3 x 1	-437.47	-32.02	-470.04	-0.56
TZ2P	Good	Small	3 x 3 x 1	-436.69	-32.01	-469.27	-0.57

TZ2P	Good	None	Gamma only	-437.40	-32.01	-469.99	-0.58
------	------	------	------------	---------	--------	---------	-------

Se ha podido apreciar que la energía de adsorción se mantiene relativamente cercana a -0.6 eV en todos los casos. Es escogido el *basis set* “TZP”, una *numerical quality* “Normal”, *k-points* de “3 x 3 x 1”, y un *frozen core* “Small”. La elección del *basis set* se ha debido a que el uso de “TZP” no implica un aumento considerable en el tiempo de cálculo en comparación con “DZP”, y que con este se han obtenido resultados similares que usando “T2ZP” y “QZ4P”, los cuales si han representado un aumento en el tiempo de cálculo más considerable.

Respecto a la *numerical quality*, si bien se ha constatado que las energías obtenidas con las configuraciones “Normal” y “Basic” no presentan diferencias apreciables, esta si afecta en como se configura la convergencia interna.

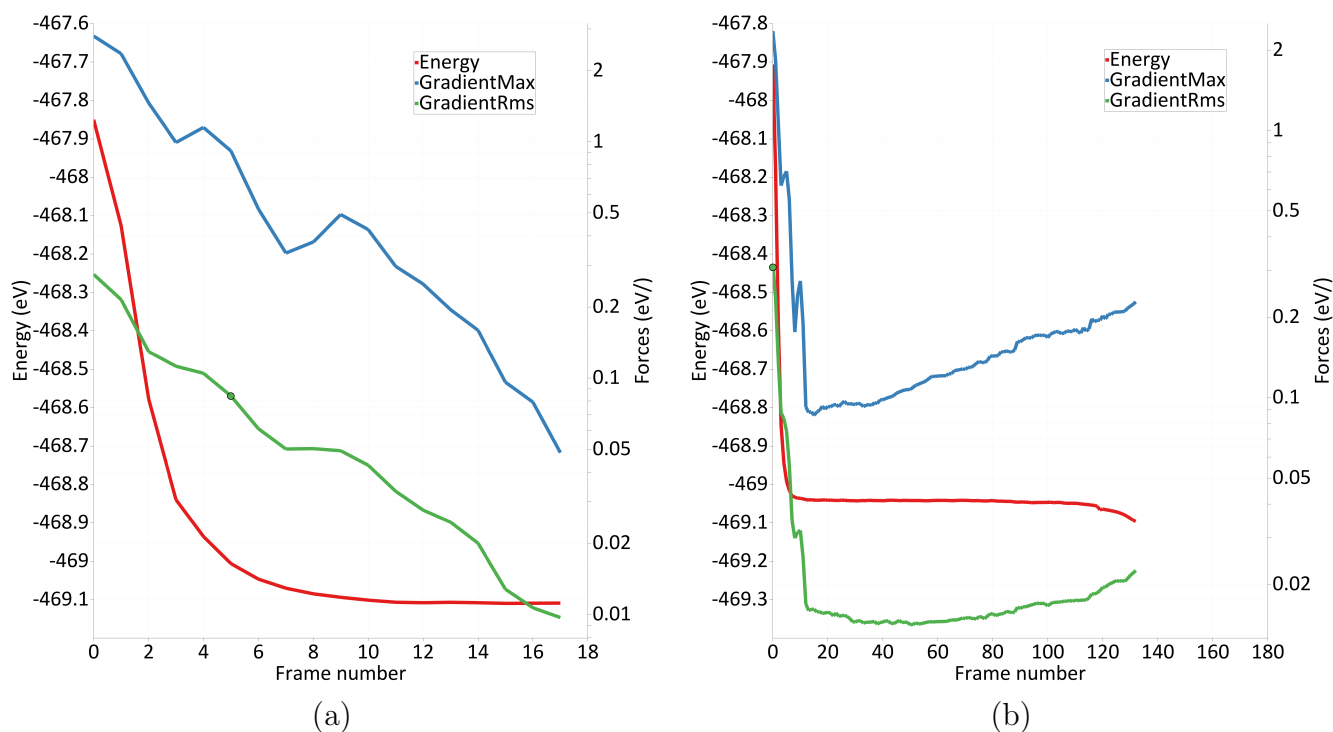


Figura 5.1: Gráfica de convergencia de energía para la optimización de geometría de la adsorción del etileno sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con *numerical quality*: (a) Normal y (b) Basic. Elaboración Propia.

En la Figura 5.1 son apreciados los inconvenientes de haber usado “Basic” en vez de “Normal”, ya que ha aumentado drásticamente el número de iteraciones, pero también se ha comprometido la convergencia misma de la simulación. Por otro lado, para los *k-points*, si bien no se han encontrado diferencias entre “Gamma Only” y “3 x 3 x 1”, la literatura ha reportado el uso de “3 x 3 x 1” (Ye et al., 2013; Qin and Li, 2020; Shen et al., 2022), por lo que se ha escogido esta opción.

Finalmente, en la elección del *frozen core* se ha concluido que este no impacta considerablemente en el tiempo de cálculo. Además se ha observado que los valores obtenidos con las opciones “Small” y “None” son equivalentes, al igual que sucede con las opciones “Medium” y “Large”, que también han arrojado resultados idénticos.

El mejor desempeño es con “Small” y por eso se ha escogido, esto puede ser explicado ya que con “Small” se mantiene explícitos todos los electrones de valencia del indio, esto incluye los presentes en el orbital 4d, los que podrían ser responsables de la formación de enlaces. Esto es también lo recomendado en la documentación del programa (SCM, 2025a).

5.2 Validación de Resultados

Inicialmente, para validar la implementación, se han replicado resultados que han sido previamente reportados en la literatura.

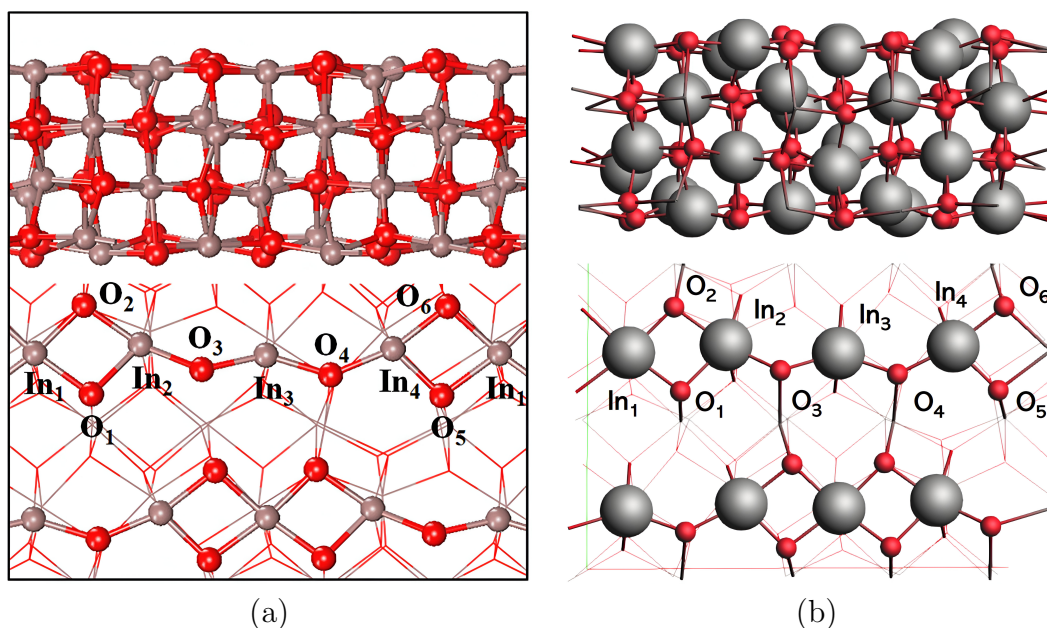


Figura 5.2: Vista lateral y superior de la superficie prístina de $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Ye et al. (2013) y (b) Este trabajo. Colores: In, Gris; O, Rojo.

En la Figura 5.2 es mostrada la estructura optimizada de la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ reportada en la literatura (Ye et al., 2013), y la calculada en este trabajo. Posteriormente en la Figura 5.3 es presentada las posiciones en donde, a partir de la superficie prístina (P), se han generado las vacancias de oxígeno, estas superficies defectuosas (D) son nombradas como D1, D2, D3 y D4, siguiendo la numeración que ha sido utilizada en el trabajo de Ye et al. (2013).

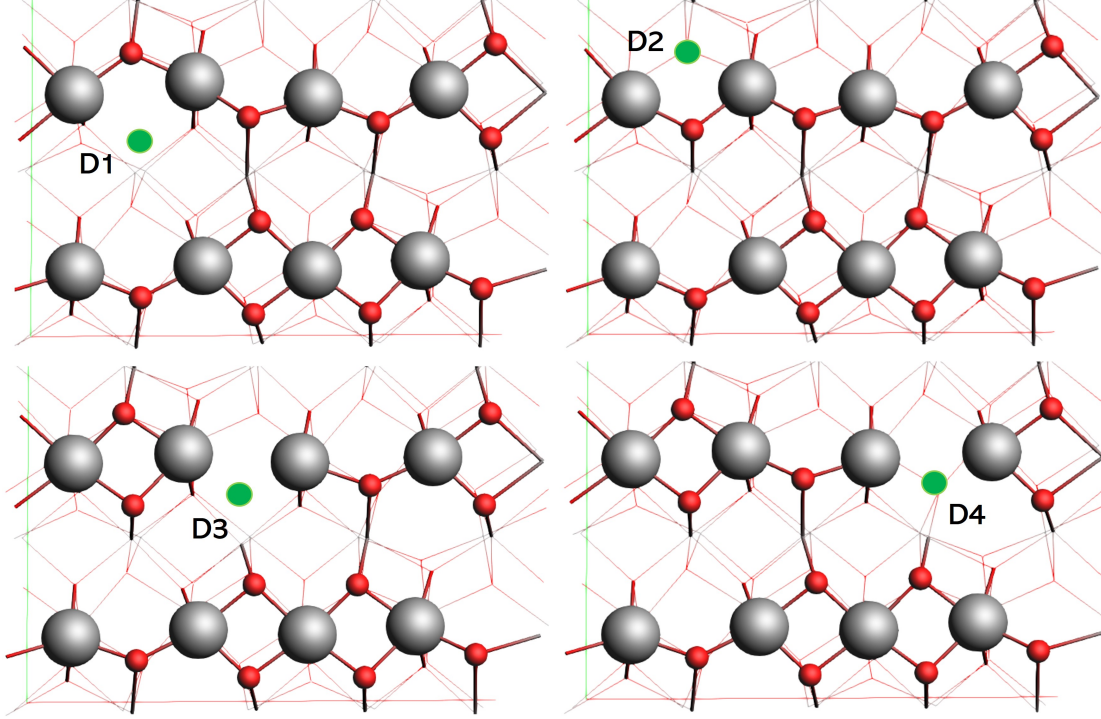


Figura 5.3: Vacancias de oxígeno en la superficie de $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ simuladas en este trabajo.

Tabla 5.2: Energía de formación de vacancias por reducción con H_2 en la superficie prístina del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ en distintos sitios.

Referencia	D1 ΔE , eV	D2 ΔE , eV	D3 ΔE , eV	D4 ΔE , eV
Este trabajo	-0.01	-0.05	-0.14	-0.04
Ye et al. (2013)	-0.57	-0.56	-0.19	-0.07
Qin and Li (2020)	-0.15	-0.41	-0.12	-0.12

En la Tabla 5.2 son comparados los resultados obtenidos para la energía de formación de vacancia por reducción con H_2 (reacción en la Ec. (5.1)), a partir de la Ec. (5.2).



$$\Delta E = E_{D_{\text{In}_2\text{O}_3}} + E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{P_{\text{In}_2\text{O}_3}} - E_{\text{H}_2} \quad (5.2)$$

De lo anterior, se observa que las vacancias formadas a partir de oxígenos en posición de puente (D3 y D4) han sido correctamente reproducidas utilizando un nivel de teoría adecuado, conforme a lo establecido en la metodología empleada.

Por otro lado las vacancias formadas por oxígenos en posición anillo (D1 y D2) no han sido

reproducidas correctamente. Esto último puede explicarse ya que, en sí mismas, las referencias presentas datos dispares o, por otro lado, que la metodología reportada en estas referencias no haya sido correctamente utilizada, como por ejemplo no haber congelado las últimas dos capas.

Considerando esto se ha vuelto a calcular las energías de formación de las vacancias sin congelar dichas capas, obteniendo -0.11, -0.13, -0.21 y -0.12 eV para las vacancias D1, D2, D3 y D4 respectivamente. Esto último es más cercano que los valores reportados en la Tabla 5.2. Con ello se ha establecido una correcta reproducción de la formación de vacancias.

En base a lo establecido en la literatura (Ye et al., 2013; Qin and Li, 2020) el mecanismo de hidrogenación de CO₂ a metanol ocurre en la vacancia D4, ya correctamente reproducida, por tanto se ha continuado con reproducción de la quimisorción del CO₂ en la vacancia D4 del *c*-In₂O₃(110).

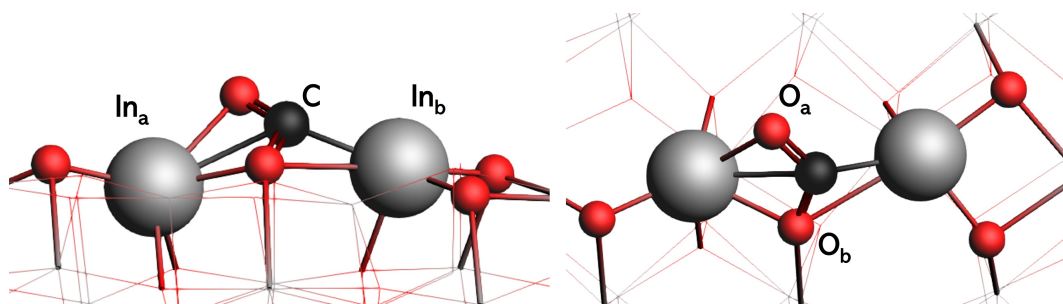


Figura 5.4: Vistas lateral y superior de la estructura del CO₂ adsorbido en la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

En la Figura 5.4 es mostrada la superficie optimizada de la adsorción del CO₂, la cual es bastante similar a lo mostrado en la Figura 3.19. Considerando además los resultados relativos a las longitudes de enlace de la estructura presentados en la Tabla 5.3, se ha podido concluir que la adsorción del CO₂ en la superficie D4 del *c*-In₂O₃(110) ha sido correctamente reproducida, conforme a lo establecido en la metodología empleada.

Tabla 5.3: Longitud de enlace en la estructura del CO₂ adsorbido en la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

Referencia	$O_a - In_a, \text{Å}$	$O_b - In_a, \text{Å}$	$O_a - C, \text{Å}$	$O_b - C, \text{Å}$	$C - In_b, \text{Å}$
Este trabajo	2.35	2.22	1.25	1.30	2.16
Ye et al. (2013)	2.35	2.24	1.25	1.30	2.20

En el trabajo de Ye et al. (2013) se ha reportado una energía de adsorción para el CO₂ en D4 de -0.43 eV, mientras que en este trabajo se ha obtenido como resultado -0.33 eV, pero esto se ha considerado aceptable pues reproduce la tendencia, además de que ambos trabajos fueron

realizados con distintos programas, VASP en el trabajo de Ye et al. (2013) y AMS BAND en este trabajo, y esto ha podido ser un motivo de la diferencia.

Finalmente, se ha reproducido la adsorción disociativa del H_2 , considerando la diferencia entre las energías de adsorción del H y del H_2 , ya que esta información es relevante para el análisis de los mecanismos propuestos realizado en secciones posteriores. El cálculo de dichas energías se presenta en las Ec. (5.3) y (5.4) respectivamente.

$$\Delta E_H = E_{D_{In_2O_3}/H} - E_{D_{In_2O_3}} - 0.5 \cdot E_{H_2} \quad (5.3)$$

$$\Delta E_{H_2} = E_{D_{In_2O_3}/H_2} - E_{D_{In_2O_3}} - E_{H_2} \quad (5.4)$$

En la Figura 5.5 son mostradas las estructuras optimizadas de la adsorción de H y de H_2 , sobre la superficie D4 del $c\text{-In}_2O_3(110)$, reportadas en el trabajo de Ye et al. (2013) y en este trabajo.

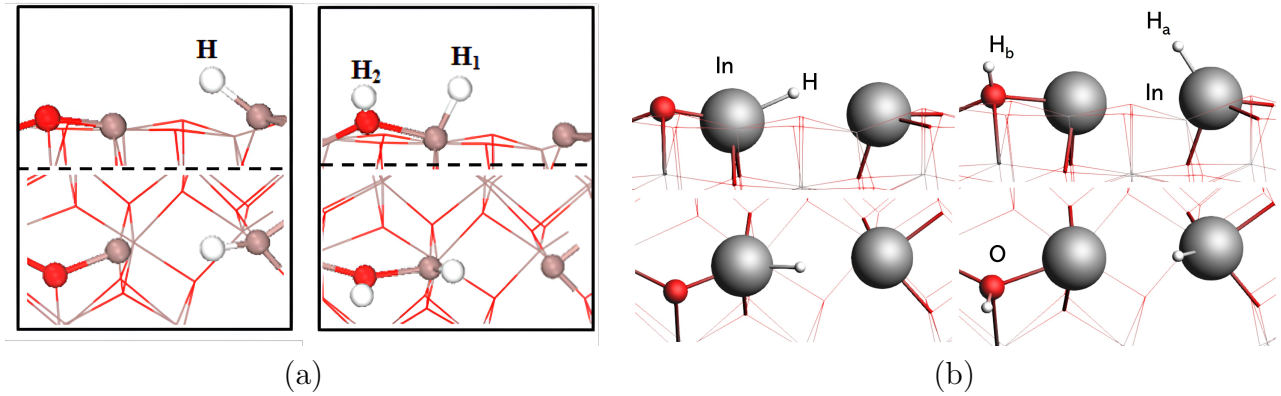


Figura 5.5: Vista lateral y superior de la adsorción de H y H_2 sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2O_3(110)$: (a) Ye et al. (2013) y (b) Este trabajo. Colores: In, Gris; O, Rojo; H, Blanco.

Tabla 5.4: Energía de adsorción del H_2 sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2O_3(110)$.

Referencia	H_2 ΔE , eV	H ΔE , eV
Este trabajo	-1.30	0.14
Ye et al. (2013)	-1.20	0.50
Qin and Li (2020)	-1.24	-

Tabla 5.5: Longitud de enlace en la estructura del H₂ adsorbido sobre la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

Referencia	$H - In, \text{Å}$	$H_a - In, \text{Å}$	$H_b - O, \text{Å}$
Este trabajo	1.82	1.71	0.98
Ye et al. (2013)	1.75	1.72	0.98

Además, en las Tablas 5.4 y 5.5 son presentadas, respectivamente, las diferentes energías de adsorción disociativa del H₂ y las longitudes de enlace asociadas a estas estructuras. Considerando los resultados anteriores se ha podido concluir que la adsorción disociativa del H₂ en la superficie D4 del *c*-In₂O₃(110) ha sido correctamente reproducida utilizando un nivel de teoría adecuado, conforme a lo establecido en la metodología empleada. Por otro lado, se ha apreciado que las adsorciones de H y de H₂ presentan diferencias significativas entre si.

5.3 Adsorción del Etileno

Habiendo tenido bien validado el sistema se ha añadido el etileno a las simulaciones. Inicialmente estudiando su fisisorción y quimisorción, sobre la estructura prístina y con vacancias del *c*-In₂O₃(110).

En las figuras 5.6 y 5.7 son presentadas las estructuras optimizadas de la adsorción del etileno sobre P-*c*-In₂O₃(110) y D4-*c*-In₂O₃(110), respectivamente, considerando en ambos casos tanto la fisisorción como la quimisorción.

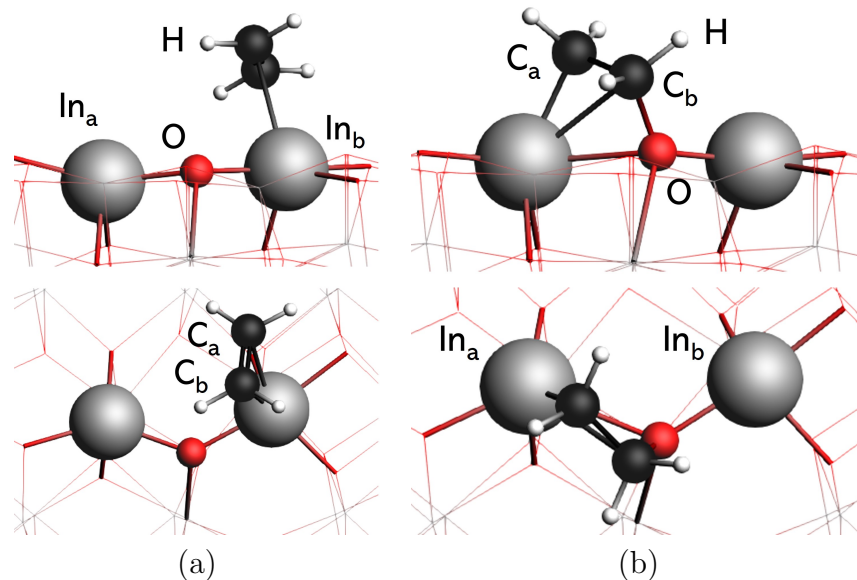


Figura 5.6: Vista lateral y superior de la adsorción del etileno sobre la superficie prístina del *c*-In₂O₃(110): (a) fisisorción y (b) quimisorción. Colores: In, Gris; O, Rojo; C, Negro; H, Blanco.

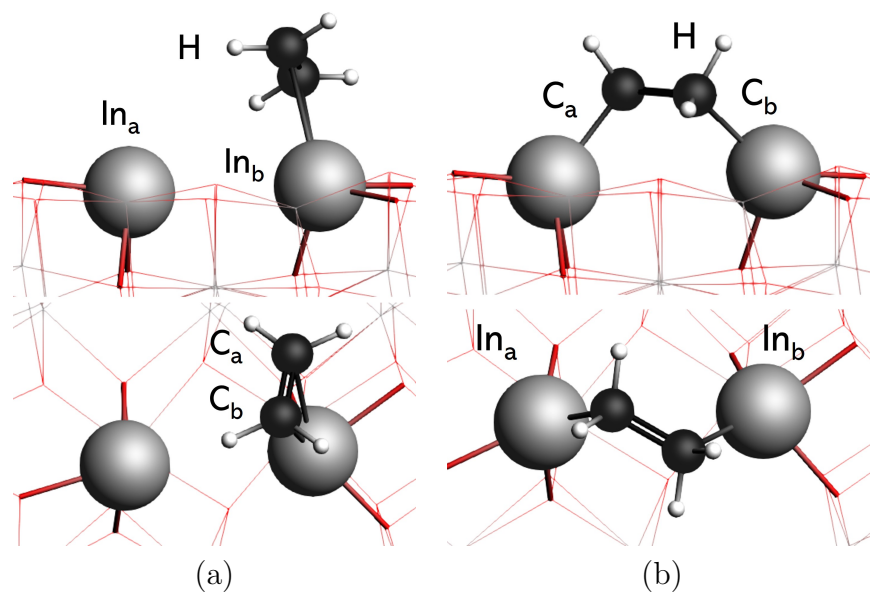


Figura 5.7: Vista lateral y superior de la adsorción del etileno sobre la superficie defectuosa (D4) del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) fisisorción y (b) quimisorción. Colores: In, Gris; C, Negro; H, Blanco.

Por otro lado, en la Tabla 5.6 son reportadas las distintas energías de adsorción del etileno. De estos resultado han sido analizado las interacciones entre el etileno y la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, indicando que la adsorción del etileno es termodinámicamente favorable en ambas estructuras, prístina y defectuosa, y más favorable que la quimisorción del CO_2 . En ambos casos, la fisisorción presenta una menor favorabilidad que la quimisorción.

Tabla 5.6: Energía de adsorción, en distintas estructuras, del etileno sobre la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$. Elaboración Propia.

Superficie	Fisisorción ΔE , eV	Quimisorción ΔE , eV
Prístina	-0.73	-0.93
Defectuosa (D4)	-0.58	-1.42

Tabla 5.7: Longitud de enlaces del etileno adsorbido en la superficie prístina del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

Estructura	$C_a\text{-In}_a$, Å	$C_b\text{-In}_b$, Å	$C_a\text{-In}_b$, Å	$C_b\text{-In}_a$, Å	$C_a\text{-C}_b$, Å	$C\text{-H}$, Å	$C_b\text{-O}$, Å
Fisisorción	-	2.75	2.80	-	1.35	1.09	-
Quimisorción	2.19	-	-	2.82	1.51	1.10	1.47

Tabla 5.8: Longitud de enlaces del etileno adsorbido en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

Estructura	$C_a - \text{In}_a, \text{Å}$	$C_b - \text{In}_b, \text{Å}$	$C_a - \text{In}_b, \text{Å}$	$C_a - C_b, \text{Å}$	$C - H, \text{Å}$
Fisisorción	-	2.78	2.84	1.35	1.09
Quimisorción	2.17	2.18	-	1.52	1.10

En las tablas 5.7 y 5.8 son reportadas, respectivamente, las longitudes de enlace en las estructuras prístinas y defectuosa del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$. En ambos casos se ha notado que al pasar de la fisisorción a la quimisorción la longitud del enlace C-C aumenta, esto es explicado por un cambio de hibridación de los átomos de carbono de sp^2 a sp^3 .

En la literatura se ha reportado que el enlace simple C-C mide 1.54 Å , mientras que el enlace doble C-C mide 1.34 Å (McMurry, 2023). Esto, sumado al cambio de geometría del átomo de C, nos permite afirmar que en la superficie del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ el enlace doble del etileno se ha activado y vuelto más reactivo.

Finalmente, como se ha apreciado una interacción favorable entre el etileno y la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ es probada la fisisorción del etileno con el CO_2 adsorbido sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$. En la Figura 5.8 es presentada la estructura optimizada de la adsorción, y en la Tabla 5.9 las longitudes de enlace presente en dicha estructura.

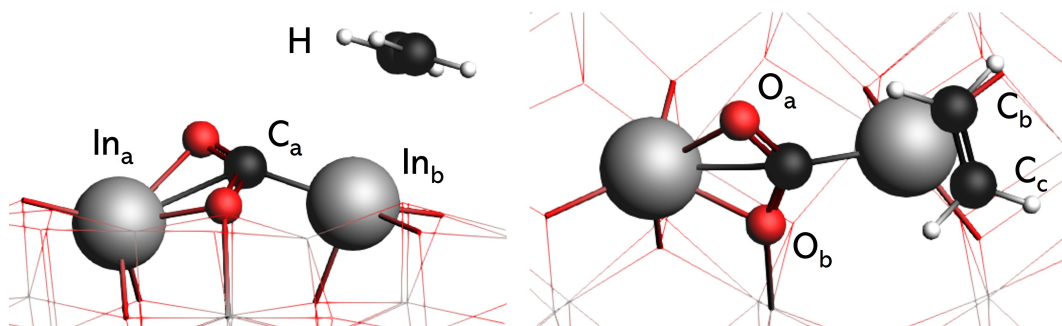


Figura 5.8: Vistas lateral y superior de la estructura del etileno adsorbido en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con CO_2 adsorbido.

Tabla 5.9: Longitud de enlaces del etileno adsorbido en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ con CO_2 adsorbido.

$O_a - \text{In}_a, \text{Å}$	$O_b - \text{In}_a, \text{Å}$	$C_a - O_a, \text{Å}$	$C_a - O_b, \text{Å}$	$C_a - \text{In}_b, \text{Å}$	$C_b - \text{In}_b, \text{Å}$	$C_c - \text{In}_b, \text{Å}$	$C_b - C_c, \text{Å}$	$C - H, \text{Å}$
2.34	2.22	1.26	1.30	2.15	3.00	3.10	1.34	1.09

La energía de adsorción obtenida para esta estructura corresponde a -0.71 eV, lo cual es similar a la fisorción del etileno sobre la superficie prístina, lo que indica que la interacción del etileno con la superficie no se ve sustancialmente alterada por la presencia del CO₂.

Comparando los resultados de la Tabla 5.9 con la Tabla 5.3 no se notan diferencias significativas en el CO₂ quimisorbido, mientras que, al compararlo con la Tabla 5.7, la diferencia observada en el enlace In-C ($\sim 0.3 \text{ \AA}$) también es poco significativa y esto puede atribuirse al efecto estérico del CO₂ adsorbido, sin modificar de manera notoria la naturaleza de la fisorción del etileno sobre la superficie.

También, es evaluada la quimisorción del etileno sobre la superficie defectuosa D4 de *c*-In₂O₃(110) con CO₂ previamente adsorbido. Sin embargo, tras la optimización de la estructura, se observa una interacción repulsiva que resulta en la fisorción del etileno sobre la superficie. En consecuencia, el doble enlace del etileno no se activa en presencia del CO₂ adsorbido en esta superficie defectuosa.

5.4 Mecanismo de Hidrogenación del Etileno

Considerando lo favorable que ha mostrado ser la adsorción del etileno sobre la superficie de *c*-In₂O₃(110), es estudiado el mecanismo de hidrogenación del etileno hacia etano y metano sobre la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

En la Tabla 5.10 son planteadas las reacciones elementales correspondientes a los mecanismos de hidrogenación del etileno: hacia etano desde la fisorción, hacia etano desde la quimisorción y hacia metano desde la quimisorción, junto con sus respectivas energías de reacción.

Tabla 5.10: Reacciones elementales del mecanismo de hidrogenación del etileno sobre la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

Hidrogenación a etano desde fisorción etileno	
Reacción elemental	ΔE , eV
$D4 + C_2H_4 + H_2 \rightarrow D4 + f-C_2H_4^* + H_2$	-0.58
$D4 + f-C_2H_4^* + H_2 \rightarrow D4 + [f-C_2H_4 + H]^* + 0.5H_2$	0.08
$D4 + [f-C_2H_4 + H]^* + 0.5H_2 \rightarrow D4 + f-C_2H_5^* + 0.5H_2$	-0.81
$D4 + f-C_2H_5^* + 0.5H_2 \rightarrow D4 + [f-C_2H_5 + H]^*$	-0.51
$D4 + [f-C_2H_5 + H]^* \rightarrow D4 + f-C_2H_6^*$	-0.24
$D4 + f-C_2H_6^* \rightarrow D4 + C_2H_6$	0.32

Hidrogenación a etano desde quimisorción etileno	
Reacción elemental	ΔE , eV
$D4+f-C_2H_4^*+H_2 \rightarrow D4+q-C_2H_4^*+H_2$	-0.84
$D4+q-C_2H_4^*+H_2 \rightarrow D4+[q-C_2H_4+H]^*+0.5H_2$	-0.85
$D4+[q-C_2H_4+H]^*+0.5H_2 \rightarrow D4+q-C_2H_5^*+0.5H_2$	0.96
$D4+q-C_2H_5^*+0.5H_2 \rightarrow D4+[q-C_2H_5+H]^*$	-1.28
$D4+[q-C_2H_5+H]^* \rightarrow D4+q-C_2H_6^*$	0.60
$D4+q-C_2H_6^* \rightarrow D4+C_2H_6$	0.25
Hidrogenación a metano desde quimisorción etileno	
Reacción elemental	ΔE , eV
$D4+[q-C_2H_4+H]^*+1.5H_2 \rightarrow D4+[CH_2+CH_3]^*+1.5H_2$	3.02
$D4+[CH_2+CH_3]^*+1.5H_2 \rightarrow D4+[CH_2+CH_3+H]^*+H_2$	-0.92
$D4+[CH_2+CH_3+H]^*+H_2 \rightarrow D4+[CH_3+CH_3]^*+H_2$	-1.88
$D4+[CH_3+CH_3]^*+H_2 \rightarrow D4+[CH_3+CH_3+H]^*+0.5H_2$	-0.88
$D4+[CH_3+CH_3+H]^*+0.5H_2 \rightarrow D4+[CH_4+CH_3]^*+0.5H_2$	0.71
$D4+[CH_4+CH_3]^*+0.5H_2 \rightarrow D4+[CH_4+CH_3+H]^*$	-1.23
$D4+[CH_4+CH_3+H]^* \rightarrow D4+[CH_4+CH_4]^*$	0.54
$D4+[CH_4+CH_4]^* \rightarrow D4+2CH_4$	0.39

En la Figura 5.9 es presentada la comparativa entre las superficies de energía potencial para la hidrogenación del etileno a etano, considerando como estados iniciales las configuraciones quimisorbida y fisorbida del etileno. En la Figura 5.10 son mostradas las superficies de energía potencial correspondientes a la hidrogenación del etileno hacia etano y metano, partiendo únicamente desde la configuración quimisorbida.

Es importante destacar que las tres rutas de hidrogenación del etileno se inician con su fisorción sobre la superficie con vacancia. La diferencia entre la formación de etano o metano radica en los intermediarios generados a partir de dicha fisorción: la ruta hacia etano desde la fisorción procede mediante la formación de $[f-C_2H_5]^*$, mientras que la ruta hacia etano desde la quimisorción. Ésta, al igual que la ruta hacia metano, ve involucrada la formación del intermediario $[q-C_2H_4+H]^*$. Desde éste, la conversión hacia etano o metano viene determinada por la formación de $q-C_2H_5^*$ o

de $[\text{CH}_3+\text{CH}_2]^*$, respectivamente.

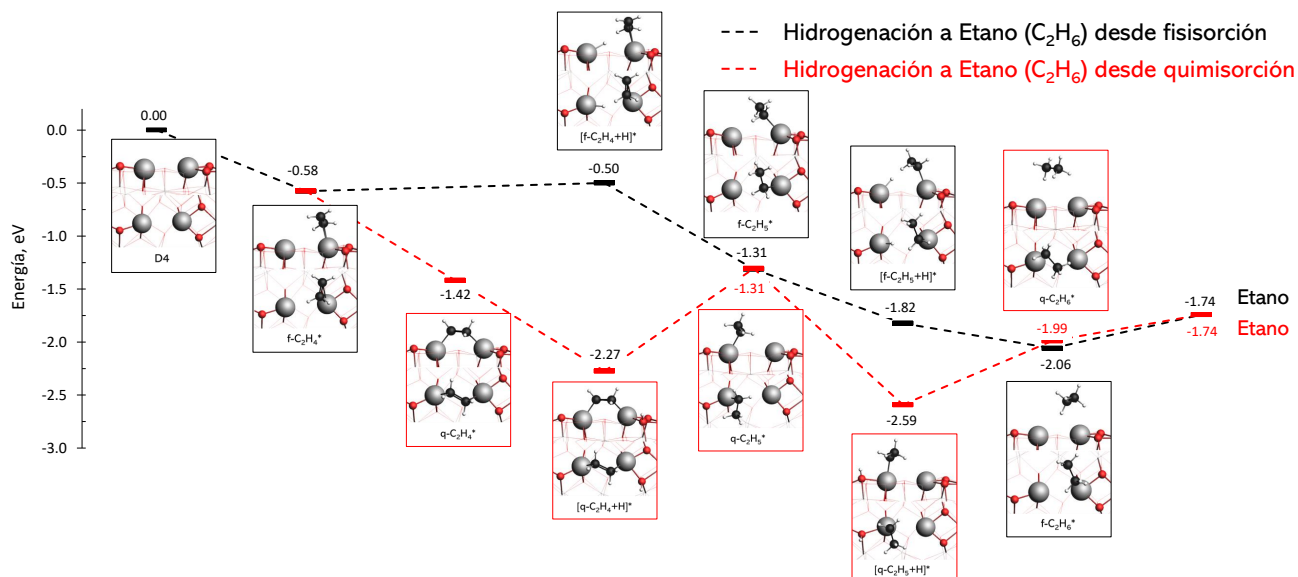


Figura 5.9: Superficie de energía potencial de la hidrogenación de etileno a etano, a partir de su estructura quimisorbida y fisorbida, en la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

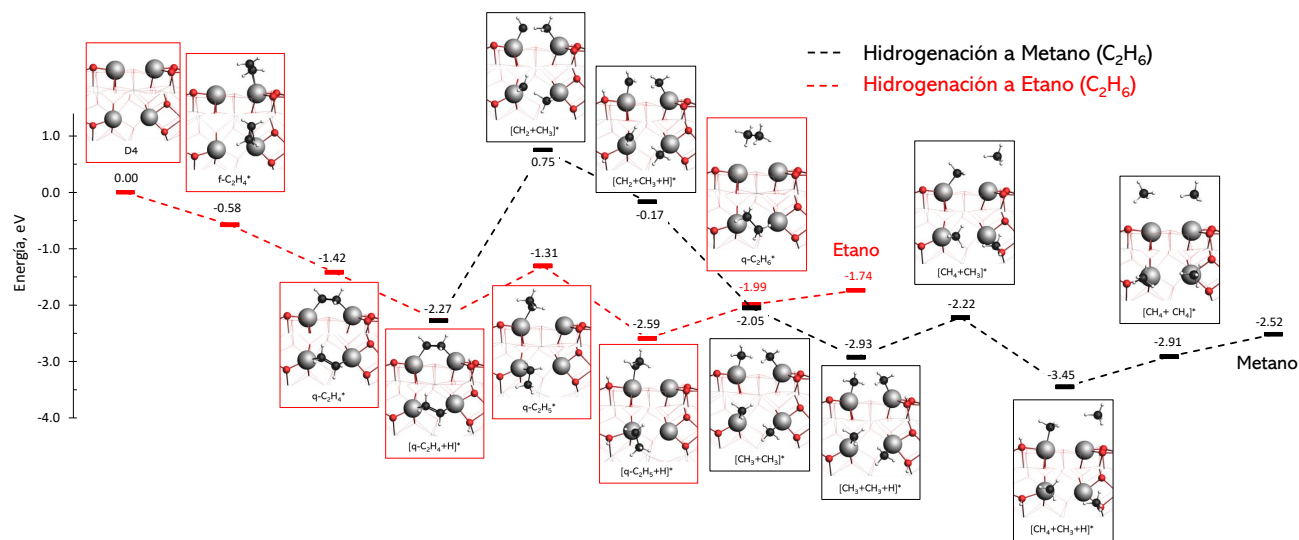


Figura 5.10: Superficie de energía potencial de la hidrogenación de etileno a etano y metano, a partir de su estructura quimisorbida, en la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

A partir de los resultados presentados en la Tabla 5.10 y en las Figuras 5.9 y 5.10, se observa que la ruta más favorable en términos energéticos corresponde a la hidrogenación del etileno a etano a través del intermedio quimisorbido. No obstante, la ruta que parte desde el etileno fisorbido

está asociada a energías de reacción más bajas, lo que sugiere la necesidad de comparar las barreras de activación para establecer conclusiones más definitivas.

Por otro lado, aunque la hidrogenación a metano es identificada como la ruta globalmente más favorable, la formación del intermediario $[\text{CH}_3+\text{CH}_2]^*$ presenta una energía de reacción considerablemente elevada. Cabe señalar que estos análisis son a condiciones de 0 K y es esperado que, al aumentar la temperatura, dicha energía disminuya, haciendo esta ruta termodinámicamente más viable. Todas las estructuras mostradas en las Figuras 5.9 y 5.10 se presentan con mayor detalle en el Apéndice B, junto con sus respectivas longitudes de enlace.

5.5 Influencia del Etileno en el Mecanismo de Hidrogenación de CO_2 a Metanol

Una vez analizados los posibles mecanismos de hidrogenación del etileno sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, resulta relevante estudiar cómo el etileno puede interferir en los mecanismos de hidrogenación del CO_2 , y en consecuencia, en la síntesis de metanol.

En la Tabla 5.11 se presentan las reacciones elementales que conforman el mecanismo de síntesis de metanol, de acuerdo con lo reportado por Ye et al. (2013). Junto a cada reacción se muestran las energías de reacción publicadas en dicho estudio, así como las obtenidas en este trabajo, tanto en ausencia como en presencia de etileno adsorbido sobre la superficie.

Tabla 5.11: Reacciones elementales del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol, con y sin etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

Reacción elemental	TS	Ye et al.	Este trabajo	
		(2013)	Sin etileno	Con etileno
		ΔE , eV	ΔE , eV	ΔE , eV
$\text{D4}+\text{CO}_2+2\text{H}_2 \rightarrow \text{D4}+\text{f-CO}_2^*+2\text{H}_2$	-	-0.43	-0.34	-0.19
$\text{D4}+\text{f-CO}_2^*+2\text{H}_2 \rightarrow \text{D4}+[\text{CO}_2+\text{H}]^*+1.5\text{H}_2$	-	0.50	0.15	0.14
$\text{D4}+[\text{CO}_2+\text{H}]^*+1.5\text{H}_2 \rightarrow \text{D4}+\text{mono-HCOO}^*+1.5\text{H}_2$	TS1	-0.21	0.27	-0.92
$\text{D4}+\text{mono-HCOO}^*+1.5\text{H}_2 \rightarrow \text{D4}+\text{bi-HCOO}^*+1.5\text{H}_2$	-	-1.25	-1.20	
$\text{D4}+\text{bi-HCOO}^*+1.5\text{H}_2 \rightarrow \text{D4}+[\text{bi-HCOO}+\text{H}]^*+\text{H}_2$	-	0.37	0.19	-0.04

D4+[bi-HCOO+H] [*] +H ₂	→	TS2	0.05	0.05	-0.15	
D4+bi-H ₂ CO [*] +O _{sup} +H ₂						
P+bi-H ₂ CO [*] +H ₂	→	-	-0.36	-1.21	-1.19	
P+[mono-H ₂ CO+H+H'] [*]						
P+[mono-H ₂ CO+H+H'] [*]	→	TS3	-0.60	-0.14	-0.52	
P+[H ₃ CO+H'] [*]						
P+[H ₃ CO+H'] [*]	→	P+[H ₃ CO+H] [*]	-	-0.27	-0.02	0.15
P+[H ₃ CO+H] [*]	→	P+CH ₃ OH [*]	TS4	0.21	0.09	0.23
P+CH ₃ OH [*]	→	P+CH ₃ OH	-	0.89	1.09	0.89

Tras un análisis de la información presentada en la Tabla 5.11, es observado que las energías asociadas a los mecanismos de síntesis de metanol son similares a las reportadas por Ye et al. (2013), presentándose diferencias únicamente en las etapas donde ocurre la adsorción del átomo de hidrógeno. No obstante, se identifica una buena correlación en las energías de reacción correspondientes a la transición total de un intermediario a otro.

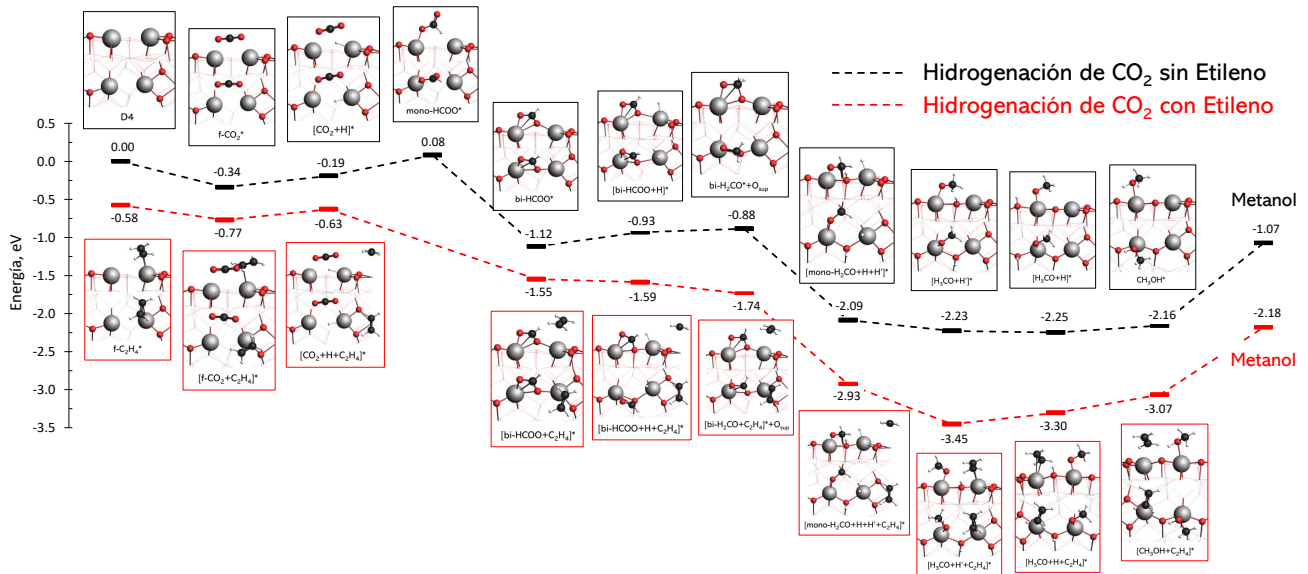


Figura 5.11: Superficie de energía potencial del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol, con y sin etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

En la Figura 5.11 es presentada la comparativa entre la superficie de energía potencial para la síntesis de metanol a partir de CO₂, considerando ambos escenarios, con y sin etileno adsorbido. A partir de esta comparación, es observado que el etileno no induce cambios significativos en los

intermediarios estables en el mecanismo reportado por Ye et al. (2013), sino que únicamente provoca un desplazamiento energético de cada estado. Dicho desplazamiento es, en promedio, de -0.53 eV mientras la superficie posee la vacancia, y de -1.03 eV una vez es completada. Estos valores son consistentes con las energías de fisisorción del etileno calculadas previamente, de -0.58 eV y -0.73 eV sobre las superficies defectuosa y prístina, respectivamente.

Por otra parte, las distancias de enlace reportadas en la literatura (Ye et al., 2013) concuerdan con las obtenidas en este trabajo. Todas las estructuras mostradas en la Figura 5.11 se presentan con mayor detalle en el Apéndice C, junto con sus respectivas longitudes de enlace. En función de lo anterior, es considerado que los estados intermedios han sido correctamente reproducidos, empleando un nivel de teoría conforme con la metodología aplicada.

Un análisis más específico de las diferencias inducidas por la presencia de etileno en el mecanismo de síntesis de metanol permite identificar que esta molécula favorece levemente la formación de los intermediarios. Por ejemplo, el estado $[\text{mono-HCOO}+\text{C}_2\text{H}_4]^*$ no se estabiliza, y en su lugar se forma directamente $[\text{bi-HCOO}+\text{C}_2\text{H}_4]^*$ tras la primera hidrogenación.

Por otra parte, si bien el etileno presenta una afinidad por adsorberse sobre átomos de In, la interacción In–H resulta energéticamente más favorable que la interacción In–C. En consecuencia, tras cada adsorción de un átomo de hidrógeno, la molécula de etileno tiende a alejarse del sitio activo, alcanzando distancias entre $3.4\text{-}3.9$ Å con el átomo de In original y adsorbiéndose sobre un átomo de In vecino. Este comportamiento explica porque el mecanismo propuesto por Ye et al. (2013) no se ve sustancialmente alterado en presencia de etileno.

Para validar esta interpretación, se analizaron en detalle las variaciones electrónicas que experimentó el CO_2 durante su adsorción sobre la superficie en presencia de etileno. Con ese objetivo se han generado mapas de la función de localización electrónica (ELF), efectuado análisis de cargas (Bader y Hirshfeld), y realizado una descomposición energética periódica mediante PEDDA.

En las figuras 5.12 a 5.17 son mostradas isosuperficies del ELF correspondientes a la superficie con vacancia, a la estructura f-CO_2^* y la estructura $[\text{CO}_2+\text{H}]^*$, respectivamente, tanto en ausencia como en presencia de etileno.

El análisis es realizado para valores de ELF de 0.60 y 0.80. El primero permite evidenciar cómo el etileno afecta a los electrones deslocalizados en la vacancia, mientras que el segundo muestra su impacto sobre los electrones localizados que participan en la formación de enlaces.

Del análisis de isosuperficies con $\text{ELF} = 0.6$ se observa que la presencia de etileno ha reducido la densidad electrónica en la región de la vacancia, tanto en la superficie defectuosa como en la estructura f-CO_2^* , mientras que en el caso con el átomo de H adsorbido el efecto es mínimo.

Del análisis de isosuperficies con $\text{ELF} = 0.8$ se observa que la presencia de etileno no ha producido cambios apreciables sobre los electrones localizados que participan en la formación de enlaces, solo apreciando un desplazamiento en la posición de las moléculas adsorbidas.

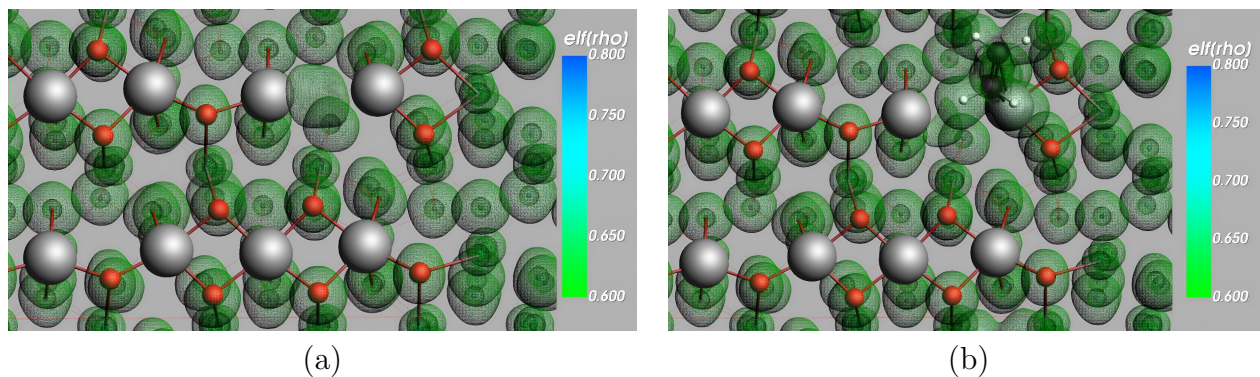


Figura 5.12: Isosuperficie ELF=0.6 de la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

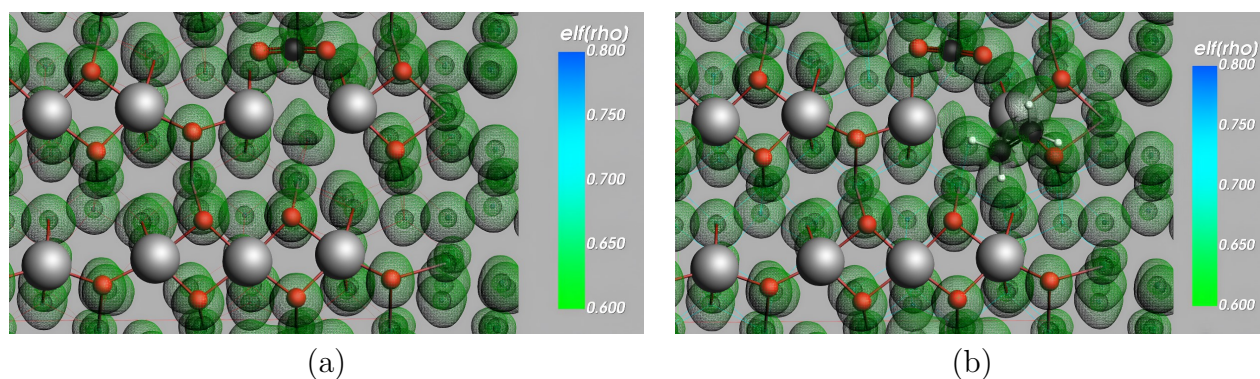


Figura 5.13: Isosuperficie ELF=0.6 de la estructura $f\text{-CO}_2^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

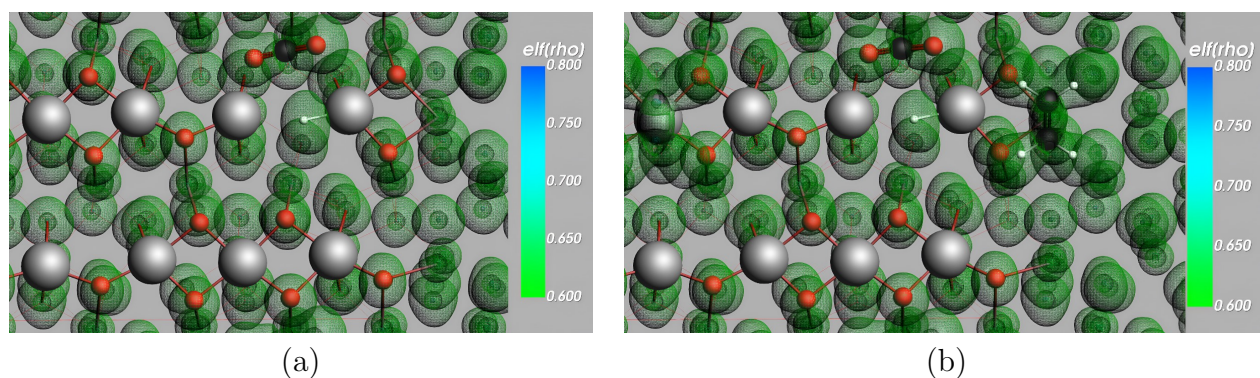


Figura 5.14: Isosuperficie ELF=0.6 de la estructura $[\text{CO}_2+\text{H}]^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

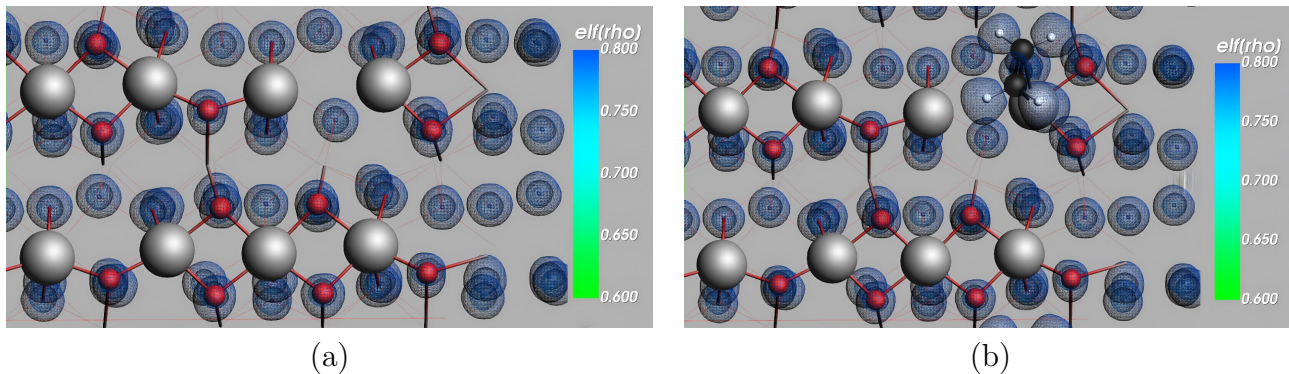


Figura 5.15: Isosuperficie ELF=0.8 de la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

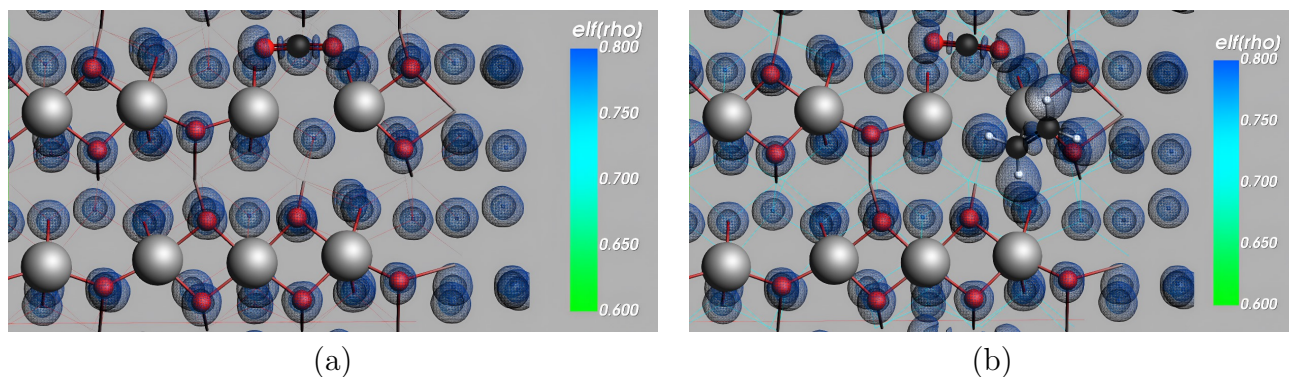


Figura 5.16: Isosuperficie ELF=0.8 de la estructura $f\text{-CO}_2^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

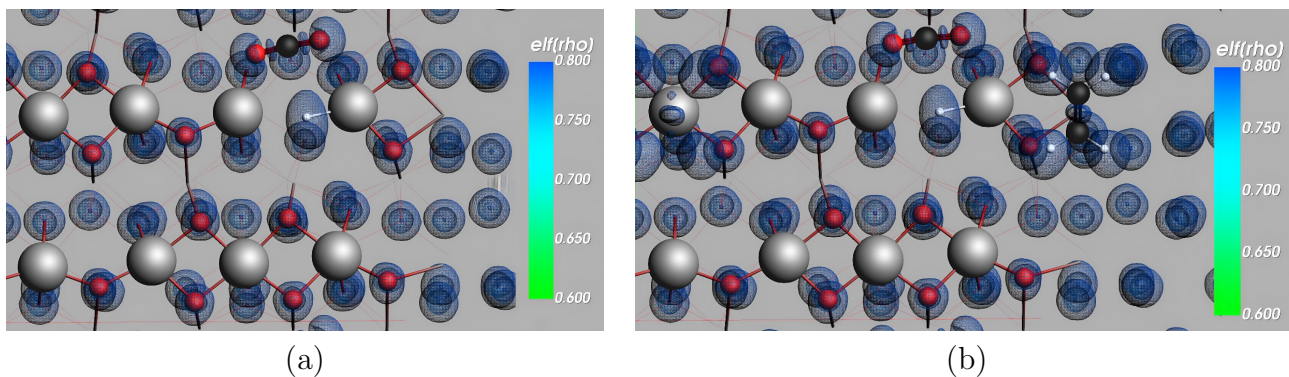


Figura 5.17: Isosuperficie ELF=0.8 de la estructura $[\text{CO}_2+\text{H}]^*$ adsorbida sobre $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

Del análisis de cargas es caracterizada la redistribución electrónica inducida por la presencia de etileno. En las Tablas 5.12 y 5.13 son presentadas, respectivamente, los análisis de cargas de Bader y Hirshfeld.

Tabla 5.12: Cargas moleculares netas (Bader, en $|e|$) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido.

Estructura	Total superficie	Total CO ₂	Total etileno	H
D4	+1.82	-	-	-
D4 + Etileno	+1.81	-	+0.13	-
D4 + CO ₂	+1.87	-0.05	-	-
D4 + CO ₂ + Etileno	+1.84	-0.06	+0.10	-
D4 + CO ₂ + H	+2.34	-0.04	-	-0.33
D4 + CO ₂ + H + Etileno	+2.32	-0.05	+0.07	-0.33

Tabla 5.13: Cargas moleculares netas (Hirshfeld, en $|e|$) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido.

Estructura	Total superficie	Total CO ₂	Total etileno	H
D4	+0.70	-	-	-
D4 + Etileno	+0.66	-	+0.10	-
D4 + CO ₂	+0.67	+0.03	-	-
D4 + CO ₂ + Etileno	+0.64	+0.01	+0.11	-
D4 + CO ₂ + H	+0.82	+0.03	-	-0.11
D4 + CO ₂ + H + Etileno	+0.79	+0.02	+0.07	-0.11

Los resultados del análisis de cargas Bader (Tabla 5.12), consistentes con lo reportado en la literatura (Ye et al., 2013), muestran valores positivos para la superficie. Este comportamiento, corroborado por los ELF previamente reportados, se explica por la naturaleza donante de los átomos de In en la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$, los cuales transfieren electrones tanto a los átomos de oxígeno vecinos como a los sitios de vacancia.

Con respecto a los adsorbatos, el etileno presentó una carga positiva moderada ($\sim+0.10 |e|$), consistente con un régimen de fisorción en el que la molécula ha actuado como donante electrónico frente a la superficie. En contraste, la transferencia de carga asociada al CO₂ fue tan reducida que es considerada despreciable dentro de los márgenes del método. El hidrógeno adsorbido, en cambio, adquirió una carga negativa significativa ($\sim-0.33 |e|$), lo que sugiere aceptación neta de electrones y la probable formación de un enlace químico con la superficie (quimisorción).

En los resultados del análisis de cargas Hirshfeld (Tabla 5.13) se observó que la presencia de etileno ha reducido ligeramente la carga del CO₂ en $\sim 0.02 |e|$. Sin embargo, debido a la magnitud del cambio, esta diferencia es considerada dentro de la incertidumbre metodológica y, por tanto,

insuficiente para fundamentar un análisis más profundo. Respecto al hidrógeno adsorbido, no se apreció un efecto significativo del etileno sobre su carga.

Estos hallazgos concuerdan con las estructuras geométricas mostradas en la Figura 5.11. Las cargas específicas de cada uno de los átomos estudiados, mediante el método Bader y Hirshfeld, son reportadas en el Apéndice D.

En la Tabla 5.14 es presentado el desglose de la descomposición energética periódica (PEDA), que muestra los distintos componentes de la interacción entre dos fragmentos para los tres casos analizados: CO₂ || Sup, CO₂ || Sup+etileno y Etileno || Sup.

Tabla 5.14: Descomposición energética periódica para la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110) y adsorbatos.

Término	CO ₂ Sup	CO ₂ Sup+Etileno	Etileno Sup	$\Delta([\text{CO}_2+\text{Etileno}]-\text{CO}_2)$
E_{pauli} , eV	0.927	0.736	2.139	-0.191
E_{disp} , eV	-0.250	-0.269	-0.294	-0.019
E_{elstat} , eV	-0.691	-0.574	-1.387	0.117
E_{orb} , eV	-0.368	-0.294	-1.090	0.074
ΔE_{int} , eV	-0.382	-0.401	-0.632	-0.019
ΔE_{prep} , eV	0.042	0.206	0.057	0.164

A partir de los resultados de la Tabla 5.14, es analizada la diferencia entre las fisisorciones del etileno y del CO₂. La mayor E_{pauli} del etileno evidencia un mayor solapamiento orbital vinculado a una adsorción más próxima a la superficie que la del CO₂. Además, las contribuciones electrostática (E_{elstat}) y orbital (E_{orb}) presentaron magnitudes relevantes con respecto a la contribución de la dispersión (E_{disp}). Por tanto, la interacción del etileno no se limita a fuerzas de dispersión exclusivamente. En contraste, el CO₂ ha mostrado valores de E_{elstat} y E_{orb} comparables a E_{disp} , coherentes con una fisisorción más débil.

Con respecto a la adsorción del CO₂ en ausencia y en presencia de etileno, se observó que no hubo variaciones significativas en la energía de interacción (ΔE_{int}), por tanto, la afinidad global del CO₂ por la superficie no se vio alterada de forma apreciable por la presencia del etileno. La reducción de la repulsión de Pauli (E_{pauli}) fue compensada con la disminución del acoplamiento electrónico y polarización (E_{elstat} y E_{orb}) generando un efecto neto nulo.

No obstante, la reducción efectiva de la energía de adsorción del CO₂ en el sistema co-adsorbido es explicado principalmente por el aumento de la energía de preparación, ΔE_{prep} , que creció en 0.164 eV (Tabla 5.14). Este incremento es atribuido a una reorganización geométrica en el sistema conjunto, en particular, el desplazamiento del etileno para permitir la co-adsorción del CO₂ implica un coste energético de 0.176 eV que reduce la estabilidad conjunta. Estos hallazgos son

coherentes con los cambios observados en los análisis de cargas y en los mapas ELF, que señalan una reconfiguración local de la distribución electrónica asociada a la coadsorción, más no una pérdida de afinidad del CO₂ por el sitio activo.

Una vez abordado el efecto del etileno en la síntesis de metanol, es pertinente analizar cómo se ve afectado el mecanismo frente a una hidrogenación competitiva, con el objetivo de establecer si resulta más favorable la hidrogenación del CO₂ y sus intermediarios, o bien la del etileno hacia etano sobre la superficie. En la Tabla 5.15 son presentadas las reacciones elementales asociadas a la hidrogenación del etileno en distintas etapas del mecanismo de síntesis de metanol. Este mecanismo se plantea considerando un resultado previamente mostrado en la tercera sección, según la cual el etileno no puede quimisorberse cuando el CO₂ está preadsorbido. Por lo tanto, la hidrogenación debe iniciarse desde la fisisorción de la molécula sobre la superficie.

Tabla 5.15: Reacciones elementales del mecanismo de hidrogenación del etileno, en distintas etapas de la síntesis de metanol, sobre la superficie defectuosa D4 del *c*-In₂O₃(110).

Hidrogenación etileno en primera hidrogenación CO ₂	
Reacción elemental	ΔE , eV
D4+[CO ₂ +H+C ₂ H ₄]*+0.5H ₂ → D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₅]*+0.5H ₂	-0.85
D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₅]*+0.5H ₂ → D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₅ +H]*	-1.54
D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₅ +H]* → D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₆]*	0.58
D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₆]* → D4+f-CO ₂ *+C ₂ H ₆	0.36
D4+[f-CO ₂ +C ₂ H ₅]*+0.5H ₂ → D4+[q-CO ₂ +C ₂ H ₅]*+0.5H ₂	1.26
D4+[q-CO ₂ +C ₂ H ₅]*+0.5H ₂ → D4+[q-CO ₂ +C ₂ H ₅ +H]*	-1.65
D4+[q-CO ₂ +C ₂ H ₅ +H]* → D4+[q-CO ₂ +C ₂ H ₆]*	-0.47
D4+[q-CO ₂ +C ₂ H ₆]* → D4+q-CO ₂ *+C ₂ H ₆	0.29
Hidrogenación etileno en segunda hidrogenación CO ₂	
Reacción elemental	ΔE , eV
D4+[bi-HCOO+H+C ₂ H ₄]*+0.5H ₂ → D4+[bi-HCOO+C ₂ H ₅]*+0.5H ₂	-1.17
D4+[bi-HCOO+C ₂ H ₅]*+0.5H ₂ → D4+[bi-HCOO+C ₂ H ₅ +H]*	-1.21
D4+[bi-HCOO+C ₂ H ₅ +H]* → D4+[bi-HCOO+C ₂ H ₆]*	0.38
D4+[bi-HCOO+C ₂ H ₆]* → D4+bi-HCOO*+C ₂ H ₆	0.34

Hidrogenación etileno en tercera hidrogenación CO ₂	
Reacción elemental	ΔE , eV
$P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_4]^* + 0.5\text{H}_2 \rightarrow P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_5]^* + 0.5\text{H}_2$	-1.51
$P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_5]^* + 0.5\text{H}_2 \rightarrow P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}]^*$	-1.26
$P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}]^* \rightarrow P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_6]^*$	0.48
$P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}' + \text{C}_2\text{H}_6]^* \rightarrow P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H}']^* + \text{C}_2\text{H}_6$	0.41
Hidrogenación etileno en protonación H ₃ CO	
Reacción elemental	ΔE , eV
$P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4]^* + 0.5\text{H}_2 \rightarrow P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}'']^*$	-0.87
$P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}'']^* \rightarrow P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5]^*$	1.55
$P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5]^* \rightarrow P + [\text{H}_2\text{CO} + \text{H}'''] + \text{C}_2\text{H}_6]^*$	-1.46
$P + [\text{H}_2\text{CO} + \text{H}'''] + \text{C}_2\text{H}_6]^* \rightarrow P + [\text{H}_2\text{CO} + \text{H}''']^* + \text{C}_2\text{H}_6$	0.39
$P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_5]^* \rightarrow P + [\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5]^*$	0.25
$P + [\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5]^* \rightarrow P + \text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5^*$	1.04

En la Tabla 5.15 son planteados dos posibles mecanismos en la primera hidrogenación del CO₂: uno en el que, al hidrogenarse el etileno, el CO₂ permanece fisisorbido sobre la superficie; y otro en el que se encuentra quimisorbido. Por otro lado, en la protonación del H₃CO* se propone un mecanismo ligeramente distinto al del resto de las hidrogenaciones, como resultado de un caso particular surgido durante la optimización de las estructuras, el cual es abordado más adelante.

En las figuras 5.18 a 5.21, son comparadas las superficies de energía potencial para la hidrogenación del etileno y del CO₂ o sus intermediarios, en distintas etapas del mecanismo de síntesis de metanol. Todas las estructuras mostradas en las Figuras 5.18 a 5.21 se presentan con mayor detalle en el Apéndice E, junto con sus respectivas longitudes de enlace.

A partir de la Figura 5.18, es observado que la hidrogenación competitiva desde la estructura [CO₂+H+C₂H₄]* presenta energías de reacción similares hacia [bi-HCOO+C₂H₄]* y [f-CO₂+C₂H₅]*. Esto sugiere que, en esta etapa, la hidrogenación del etileno podría competir con la del CO₂. Sin embargo, dado que en la literatura se ha reportado una baja barrera energética para la primera hidrogenación del CO₂ (Ye et al., 2013), se espera que este proceso sea el más favorable.

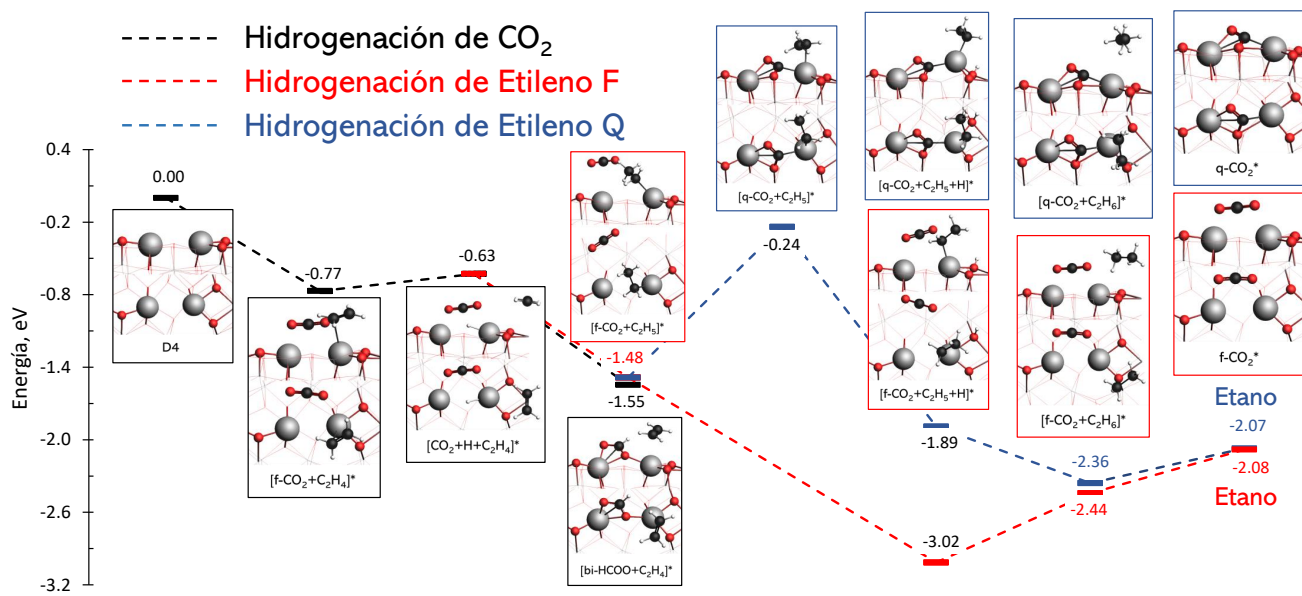


Figura 5.18: Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre CO_2 y etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

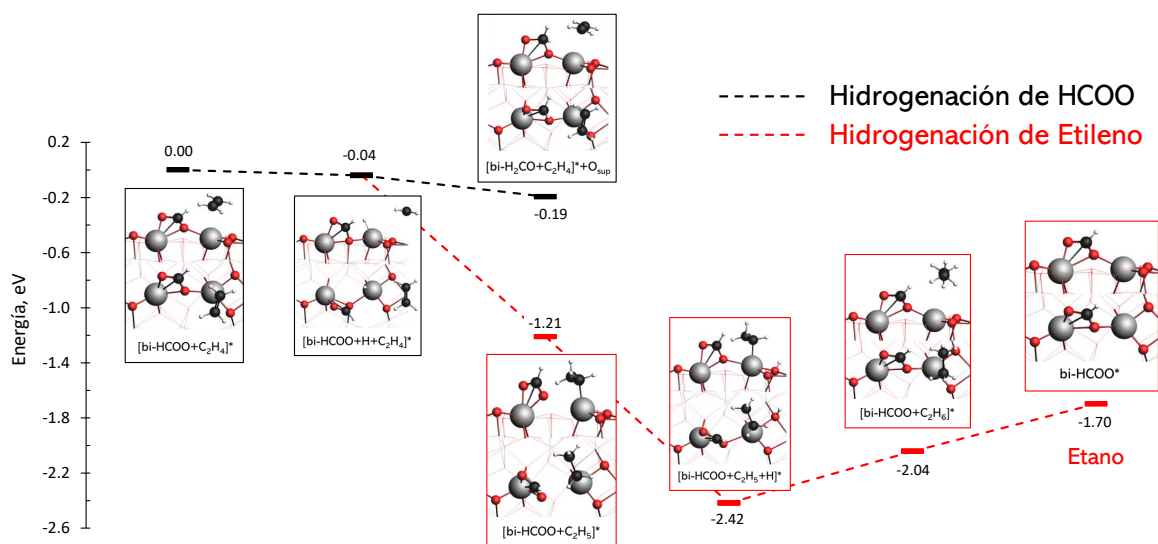


Figura 5.19: Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre HCOO y etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

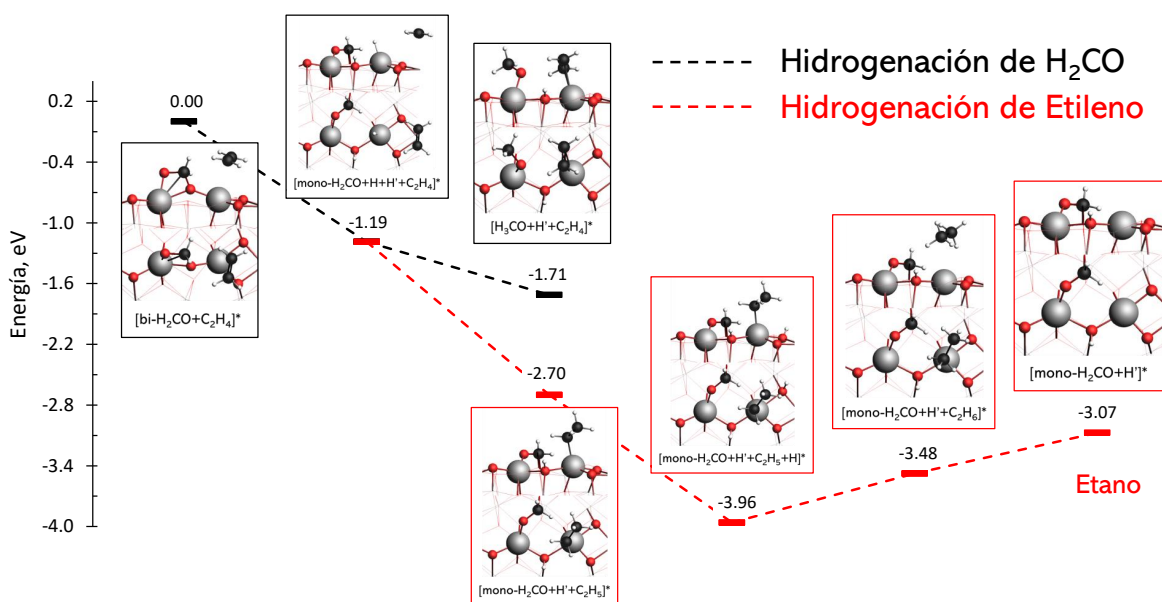


Figura 5.20: Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_2CO y etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

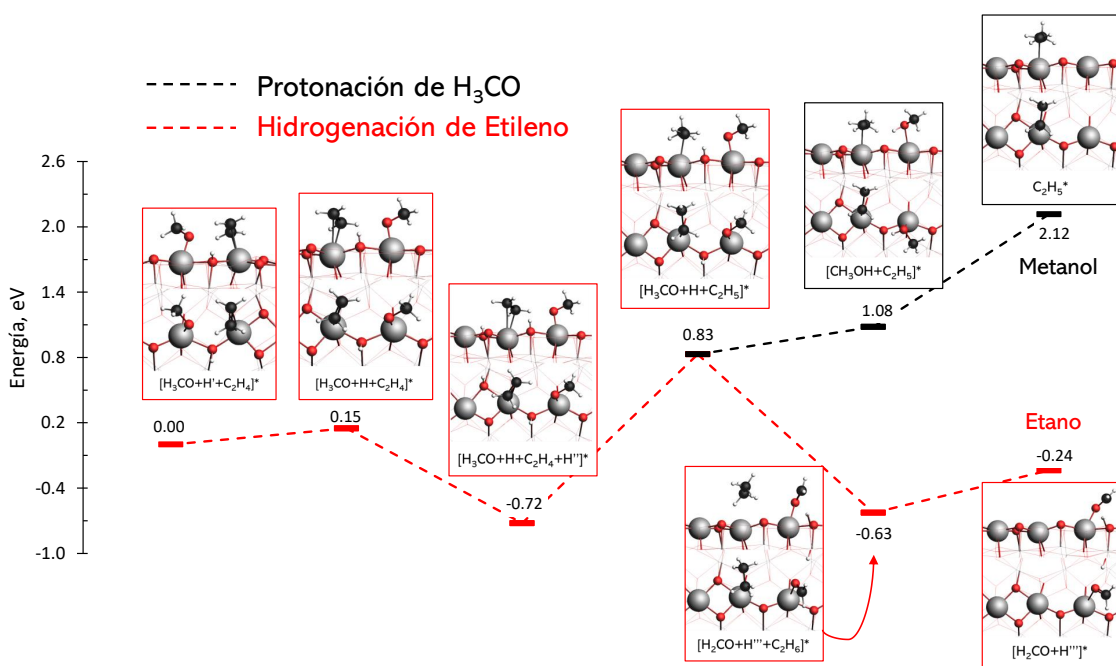


Figura 5.21: Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_3CO y etileno, mediante $[\text{H}_3\text{CO}+\text{H}+\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}^*]^*$, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

En relación con la segunda y tercera etapas del mecanismo de síntesis de metanol, representadas en las Figuras 5.19 y 5.20, se observa que la hidrogenación del etileno presenta una energía de

reacción termodinámicamente mucho más favorable que la hidrogenación de los intermediarios HCOO y H₂CO, respectivamente. En función de estos resultados, se plantea que dichas etapas podrían ser aquellas en las que la hidrogenación del etileno predomine. Además, de acuerdo con lo reportado en la literatura (Ye et al., 2013), estas corresponden a las etapas con las barreras más altas dentro del mecanismo de síntesis de metanol.

En la etapa final del mecanismo de síntesis de metanol, correspondiente a la protonación del intermediario H₃CO*, se ha considerado la posible competencia con la hidrogenación del etileno mediante un enfoque distinto al empleado en las etapas anteriores. En particular, se analizó un mecanismo en el que un segundo átomo de hidrógeno es adsorbido en la superficie, generando la estructura [H₃CO+H+C₂H₄+H'']*, a partir de la cual puede formarse [H₃CO+H+C₂H₅]* (ver Figura 5.21).

Desde esta última, se ha evaluado la generación de dos posibles productos: [CH₃OH+C₂H₅]* y [H₂CO+H'''+C₂H₆]*, siendo este último más favorable desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, la formación inicial de [H₃CO+H+C₂H₅]* presenta una energía de reacción elevada (1.55 eV), lo que sugiere que la barrera de activación asociada sería considerable, y por tanto, poco probable que esta ruta tenga relevancia catalítica.

Este análisis se motivó por los resultados obtenidos al estudiar inicialmente la formación directa de [H₃CO+C₂H₅]*, sin la coadsorción previa del segundo átomo de hidrógeno. En dicho caso, la estructura resultante se adsorbe sobre el sitio O2 de la superficie (ver Figura 5.2), lo que impide la posterior adsorción de un átomo de hidrógeno necesario para la formación de C₂H₆*.

En la Tabla 5.16 y en la Figura 5.22 es presentado el mecanismo correspondiente, en el cual se ha observado que las energías de reacción para la formación de [H₃CO+C₂H₅]* y [CH₃OH+C₂H₄]* son similares. No obstante, considerando que la literatura reporta una barrera de activación moderada para la formación de metanol a partir de H₃CO* (Ye et al., 2013) se ha previsto, de forma general, una baja probabilidad para la hidrogenación del etileno en esta etapa del mecanismo.

Tabla 5.16: Reacciones elementales del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H₃CO y etileno, mediante [H₃CO+C₂H₅]*, sobre la superficie D4 del *c*-In₂O₃(110).

Reacción elemental	ΔE , eV
$P+[H_3CO+H+C_2H_4]^*+0.5H_2 \rightarrow P+[H_3CO+C_2H_5]^*+0.5H_2$	0.25
$P+[H_3CO+C_2H_5]^*+0.5H_2 \rightarrow P+[H_3CO+C_2H_5+H]^*$	0.61
$P+[H_3CO+C_2H_5+H]^* \rightarrow P+[H_2CO+H'''+C_2H_6]^*$	-2.65
$P+[H_2CO+H'''+C_2H_6]^* \rightarrow P+[H_2CO+H''']^*+C_2H_6$	0.39

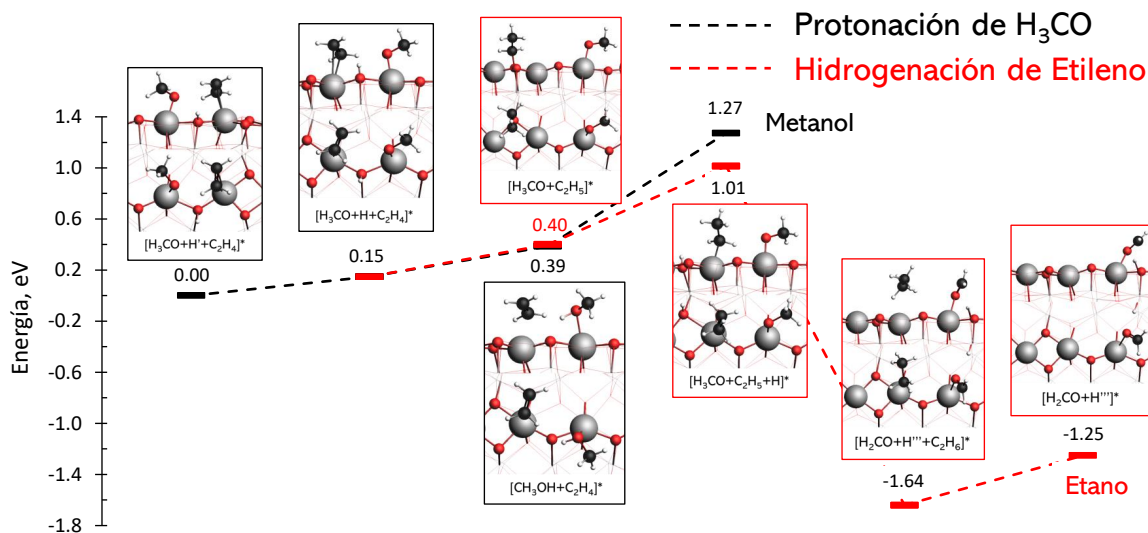


Figura 5.22: Superficie de energía potencial del mecanismo de hidrogenación competitiva entre H_3CO y etileno, mediante $[\text{H}_3\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_5]^*$, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

5.6 Barreras Energéticas en el Mecanismo de Síntesis de Metanol con y sin Etileno

A partir de los mecanismos planteados en la sección anterior, son determinados sus respectivos estados de transición y energías de activación. En la Tabla 5.17 son reportadas las energías de activación asociadas a las diferentes etapas del mecanismo de hidrogenación de CO_2 a metanol, con y sin etileno adsorbido.

Tabla 5.17: Energías de activación para reacciones elementales del mecanismo de reacción de la síntesis de metanol, con y sin etileno, sobre la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$.

Reacción elemental	TS	Ye et al. (2013)	Este trabajo	
			Sin etileno	Con etileno
		E_a , eV	E_a , eV	E_a , eV
$\text{D4} + [\text{CO}_2 + \text{H}]^* + 1.5\text{H}_2$ $\text{D4} + \text{mono-HCOO}^* + 1.5\text{H}_2$	\rightarrow TS1	0.15	0.56	1.06 ^(a)
$\text{D4} + [\text{bi-HCOO} + \text{H}]^* + \text{H}_2$ $\text{D4} + \text{bi-H}_2\text{CO}^* + \text{O}_{sup} + \text{H}_2$	\rightarrow TS2	0.57	0.85	0.73

$P + [\text{mono-H}_2\text{CO} + \text{H} + \text{H}']^*$	\rightarrow	TS3	1.14	0.79	1.14
$P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H}']^*$					
$P + [\text{H}_3\text{CO} + \text{H}]^* \rightarrow P + \text{CH}_3\text{OH}^*$		TS4	0.33	0.16	0.35

(a): La primera hidrogenación del CO_2 con etileno forma bi-HCOO*.

En las figura 5.23 a 5.26 son presentados los estados de transición para las reacciones elementales reportadas en la Tabla 5.17. Todas las estructuras mostradas en las figuras 5.23 a 5.26 se presentan con mayor detalle en el Apéndice F, junto con sus respectivas longitudes de enlace.

A partir de los datos de la Tabla 5.17, es observada una correlación con los resultados reportados por Ye et al. (2013). Por otro lado, es apreciado que la presencia del etileno incrementa, en promedio, las energías de activación en 0.35 eV para la primera, tercera y cuarta hidrogenación, mientras que en la segunda hidrogenación, por el contrario, se registra una reducción de 0.12 eV. En conjunto, estas variaciones son moderadas y no comprometen la viabilidad de las reacciones de hidrogenación de CO_2 bajo la presencia de etileno.

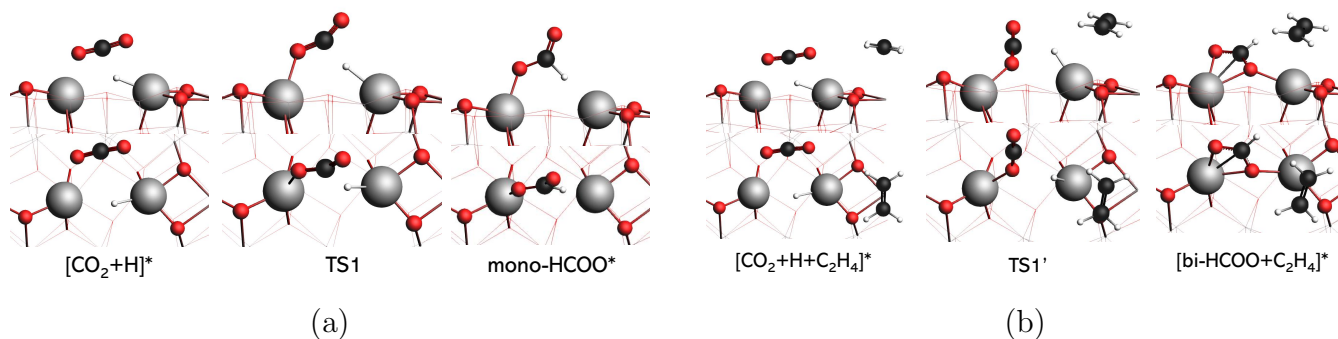


Figura 5.23: Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la hidrogenación del CO_2 : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

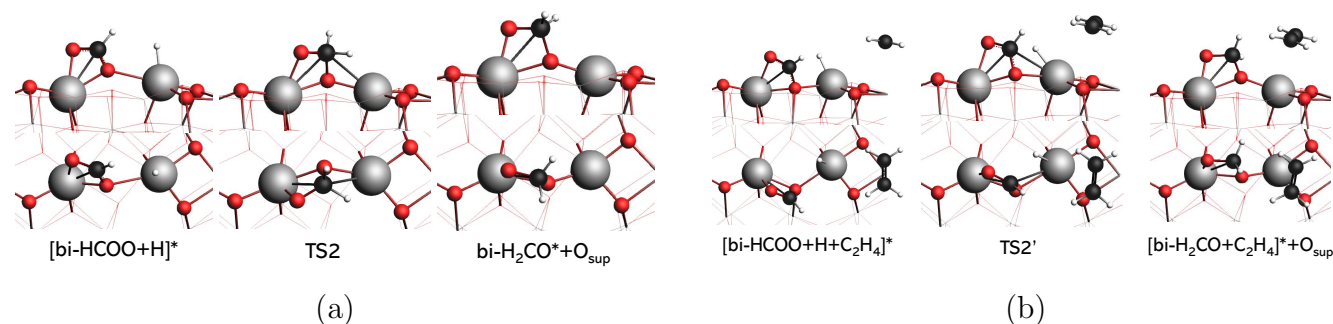


Figura 5.24: Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la hidrogenación del HCOO: (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

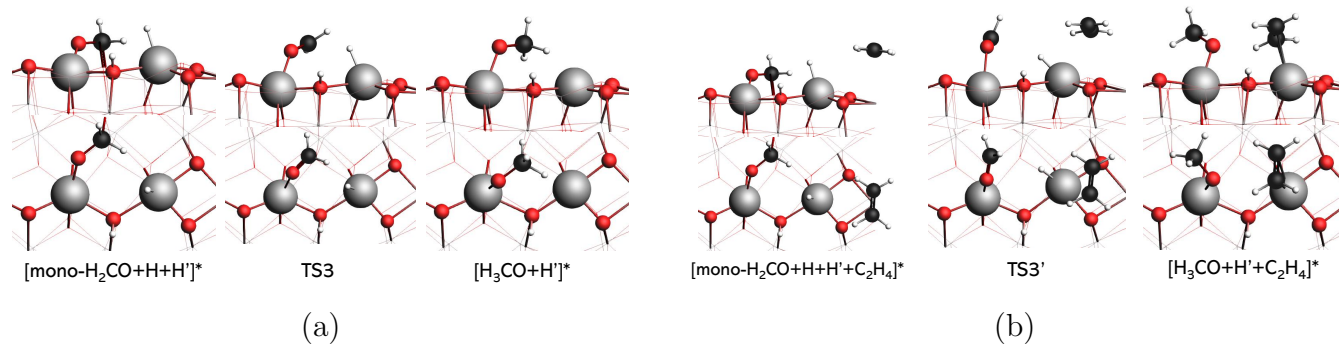


Figura 5.25: Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la hidrogenación del H_2CO : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

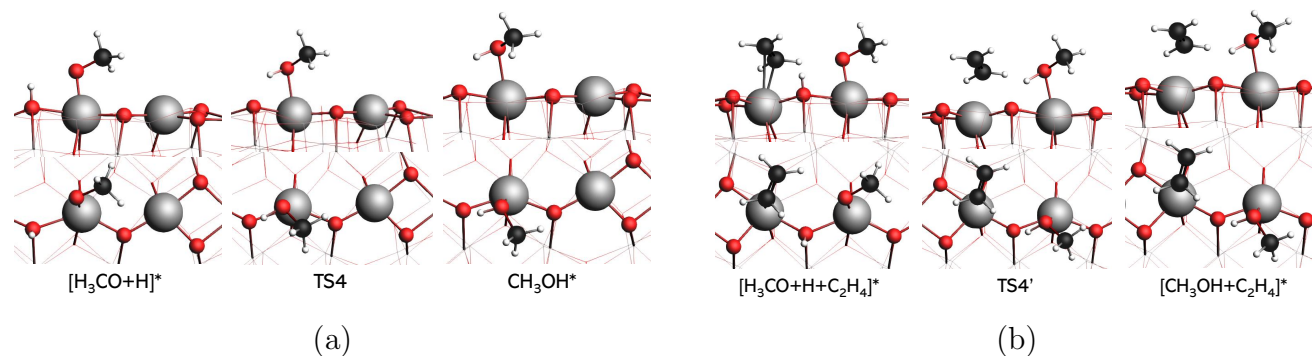


Figura 5.26: Estructuras del reactivo, producto y estado de transición en la protonación del H_3CO : (a) Sin etileno y (b) Con etileno.

Es señalado que los valores reportados son preliminares, un refinamiento de la localización de los estados de transición hasta una convergencia de fuerzas de $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ podría reducir las barreras en torno a $0.1\text{--}0.3 \text{ eV}$. Por tanto, una optimización más fina puede ajustar las energías de activación, aunque no se espera que cambie el análisis previo.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye que la superficie $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ presenta la capacidad de interactuar con productos derivados de la conversión directa de H_2 y CO_2 a hidrocarburos, lo que se atribuye a la interacción In–C observada.

Las energías de adsorción del etileno, tanto en la superficie prístina como en presencia de vacancias, resultan ser mayores que las del CO_2 , lo que indica que el etileno puede competir por los sitios activos involucrados en la síntesis de metanol. Asimismo, se determina que el etileno puede ser hidrogenado a etano o metano sobre la superficie defectuosa. Aunque algunas etapas del mecanismo presentan energías de reacción elevadas, es esperable que estas disminuyan a temperaturas más altas, haciendo viable la conversión bajo condiciones reactivas adecuadas.

La presencia de etileno durante la síntesis de metanol no provoca cambios relevantes en el proceso global. El análisis, que incluye la adsorción de CO_2 , el mecanismo de hidrogenación y las energías de activación, muestra solo leves desplazamientos energéticos ligados a la adsorción del etileno en la superficie, dichos cambios no elevan las barreras de activación hasta niveles que comprometan la viabilidad cinética del proceso. Por tanto, el mecanismo de hidrogenación y las condiciones cinéticas fundamentales permanecen esencialmente inalterados frente a la presencia de etileno. No obstante, en un escenario de hidrogenación competitiva, el etileno presenta mayor probabilidad de ser hidrogenado en la segunda y tercera etapas del mecanismo, debido a la elevada estabilidad del intermedio bi- HCOO^* y a la relativa baja estabilidad de H_3CO^* .

La interacción comprobada del etileno con el sistema $c\text{-In}_2\text{O}_3$ durante la hidrogenación de CO_2 podría explicar, al menos en parte, la disminución en la selectividad hacia olefinas observada cuando los catalizadores se encuentran en proximidad.

La principal recomendación de este trabajo es incorporar los efectos de temperatura y presión, especialmente en las energías de reacción y barreras de activación de los mecanismos propuestos. Además, se sugiere extender el estudio al análisis de otras moléculas adsorbidas, incluyendo olefinas ligeras como propileno y butileno, así como compuestos aromáticos.

Referencias

- Adamo, C. and Barone, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13):6158–6170.
- Ali, S. S. and Zaidi, H. A. (2020). Experimental and kinetic modeling studies of methanol transformation to hydrocarbons using zeolite-based catalysts: A review. *Energy & Fuels*, 34(11):13225–13246.
- Arias Gallego, C., Khandavilli, M., Kobayashi, L., and Sarathy, S. M. (2024). Kinetic modeling and techno-economic analysis of a methanol-to-gasoline production repurposed refinery equipment. *ACS omega*, 9(21):22858–22870.
- Azhari, N. J., Nurdini, N., Mardiana, S., Ilmi, T., Fajar, A. T., Makertihartha, I., Kadja, G. T., et al. (2022). Zeolite-based catalyst for direct conversion of co₂ to c₂+ hydrocarbon: A review. *Journal of CO₂ Utilization*, 59:101969.
- Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098.
- Becke, A. D. (1993). A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *Journal of chemical Physics*, 98(2):1372–1377.
- Bouter, A., Duval-Dachary, S., and Besseau, R. (2024). Life cycle assessment of liquid biofuels: what does the scientific literature tell us? a statistical environmental review on climate change. *Biomass and Bioenergy*, 190:107418.
- Cao, A., Wang, Z., Li, H., and Nørskov, J. K. (2021). Relations between surface oxygen vacancies and activity of methanol formation from co₂ hydrogenation over in₂o₃ surfaces. *Acs Catalysis*, 11(3):1780–1786.
- Capelle, K. (2006). A bird’s-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, 36:1318–1343.

- Chang, C. D. (1983). Hydrocarbons from methanol. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 25(1):1–118.
- Choi, Y., Sim, G. D., Jung, U., Park, Y., Youn, M. H., Chun, D. H., Rhim, G. B., Kim, K. Y., and Koo, K. Y. (2024). Copper catalysts for co₂ hydrogenation to co through reverse water–gas shift reaction for e-fuel production: fundamentals, recent advances, and prospects. *Chemical Engineering Journal*, 492:152283.
- Dang, S., Qin, B., Yang, Y., Wang, H., Cai, J., Han, Y., Li, S., Gao, P., and Sun, Y. (2020). Rationally designed indium oxide catalysts for co₂ hydrogenation to methanol with high activity and selectivity. *Science advances*, 6(25):eaaz2060.
- Enel (2024). “Haru Oni”: Hidrógeno Verde hecho en Chile. Obtenido de <https://www.enel.cl/es/conoce-enel/haru-oni-hidrogeno-verde-hecho-en-chile.html>.
- Eschrig, H. (1996). *The fundamentals of density functional theory*, volume 32. Springer.
- Gao, P., Dang, S., Li, S., Bu, X., Liu, Z., Qiu, M., Yang, C., Wang, H., Zhong, L., Han, Y., et al. (2018). Direct production of lower olefins from co₂ conversion via bifunctional catalysis. *ACS Catalysis*, 8(1):571–578.
- Gao, P., Li, S., Bu, X., Dang, S., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., Qiu, M., Yang, C., Cai, J., et al. (2017). Direct conversion of co₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst. *Nature chemistry*, 9(10):1019–1024.
- Goerigk, L. and Grimme, S. (2014). Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 4(6):576–600.
- Grimme, S. (2004). Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, 25(12):1463–1473.
- Grimme, S. (2006). Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of chemical physics*, 124(3).
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, 132(15).
- Grimme, S., Ehrlich, S., and Goerigk, L. (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, 32(7):1456–1465.

- Hagleitner, D. R., Menhart, M., Jacobson, P., Blomberg, S., Schulte, K., Lundgren, E., Kubicek, M., Fleig, J., Kubel, F., Puls, C., et al. (2012). Bulk and surface characterization of in 2 o 3 (001) single crystals. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 85(11):115441.
- Henkelman, G. and Jónsson, H. (2000). Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of chemical physics*, 113(22):9978–9985.
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., and Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22):9901–9904.
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P., and Jónsson, H. (1998). Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In Berne, B. J., Ciccotti, G., and Coker, D. F., editors, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, pages 385–404. World Scientific, Singapore.
- Henkelman-Group (2025). Neb method - vtst tools. Obtenido de <https://theory.cm.utexas.edu/vtsttools/neb.html>.
- Heyd, J., Scuseria, G. E., and Ernzerhof, M. (2003). Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18):8207–8215.
- Hohenberg, P. and Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864.
- Janaki, S. T., Madheswaran, D. K., Naresh, G., and Praveenkumar, T. (2024). Beyond fossil: the synthetic fuel surge for a green-energy resurgence. *Clean Energy*, 8(5):1–19.
- Koch, W. and Holthausen, M. C. (2001). *A Chemist’s Guide to Density Functional Theory*. John Wiley & Sons, Weinheim, 1 edition.
- Kohn, W. and Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133.
- Lee, C., Yang, W., and Parr, R. G. (1988). Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785.
- Li, Z., Qu, Y., Wang, J., Liu, H., Li, M., Miao, S., and Li, C. (2019). Highly selective conversion of carbon dioxide to aromatics over tandem catalysts. *Joule*, 3(2):570–583.
- McMurry, J. (2023). *Organic Chemistry*. Cengage Learning, 10th edition.

- Meng, W., de Jong, B. C., van de Bovenkamp, H., Boer, G.-J., Bezemer, G. L., Dugulan, A. I., and Xie, J. (2024). Selectivity control between reverse water-gas shift and fischer-tropsch synthesis in carbon-supported iron-based catalysts for co₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, 489:151166.
- Monkhorst, H. J. and Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188.
- Olsbye, U., Svelle, S., Bjørgen, M., Beato, P., Janssens, T. V., Joensen, F., Bordiga, S., and Lillerud, K. P. (2012). Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(24):5810–5831.
- Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865.
- Perdew, J. P. and Schmidt, K. (2001). Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *AIP Conference Proceedings*, volume 577, pages 1–20. American Institute of Physics.
- Qin, B. and Li, S. (2020). First principles investigation of dissociative adsorption of h₂ during co₂ hydrogenation over cubic and hexagonal in₂o₃ catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(6):3390–3399.
- Qin, B., Zhou, Z., and Li, S. (2021a). Reaction pathways and the role of the carbonates during co₂ hydrogenation over hexagonal in₂o₃ catalysts. *Applied Surface Science*, 542:148591.
- Qin, B., Zhou, Z., Li, S., and Gao, P. (2021b). Understanding the structure-performance relationship of cubic in₂o₃ catalysts for co₂ hydrogenation. *Journal of CO₂ Utilization*, 49:101543.
- Schulz, H. (2010). “coking” of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the mto-, mtp-and mtg processes. *Catalysis Today*, 154(3-4):183–194.
- SCM (2025a). Documentation BAND: Accuracy and Efficiency. Obtenido de https://www.scm.com/doc/BAND/Accuracy_and_Efficiency/Basis_Set.html#frozen-core.
- SCM (2025b). Nudged elastic band (neb). Obtenido de <https://www.scm.com/doc/AMS/Tasks/NEB.html>.
- Shang, X., Liu, G., Su, X., Huang, Y., and Zhang, T. (2023). A review of the recent progress on direct heterogeneous catalytic co₂ hydrogenation to gasoline-range hydrocarbons. *EES Catalysis*, 1(4):353–368.

- Sharma, P., Sebastian, J., Ghosh, S., Creaser, D., and Olsson, L. (2021). Recent advances in hydrogenation of CO_2 into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 11(5):1665–1697.
- Shen, C., Sun, K., Zou, R., Wu, Q., Mei, D., and Liu, C.-j. (2022). CO_2 hydrogenation to methanol on indium oxide-supported rhenium catalysts: the effects of size. *ACS Catalysis*, 12(20):12658–12669.
- Sholl, D. S. and Steckel, J. A. (2009). *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley & Sons.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F., and Frisch, M. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry*, 98(45):11623–11627.
- Sun, J., Ruzsinszky, A., and Perdew, J. P. (2015). Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical review letters*, 115(3):036402.
- Tan, K. B., Zhan, G., Sun, D., Huang, J., and Li, Q. (2021). The development of bifunctional catalysts for carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons via the methanol route: from single component to integrated components. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(9):5197–5231.
- Tao, J., Perdew, J. P., Staroverov, V. N., and Scuseria, G. E. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14):146401.
- Université de Lille – UMET, R. P. (2025). Nudged elastic band method. Obtenido de <https://umet.univ-lille.fr/Projets/RheoMan/en/to-learn-more-about/nudged-elastic-band.php.html>.
- Wang, S., Wang, P., Qin, Z., Yan, W., Dong, M., Li, J., Wang, J., and Fan, W. (2020a). Enhancement of light olefin production in CO_2 hydrogenation over In_2O_3 -based oxide and SAPo-34 composite. *Journal of Catalysis*, 391:459–470.
- Wang, S., Zhang, L., Zhang, W., Wang, P., Qin, Z., Yan, W., Dong, M., Li, J., Wang, J., He, L., et al. (2020b). Selective conversion of CO_2 into propene and butene. *Chem*, 6(12):3344–3363.
- Wang, W., Chen, Y., and Zhang, M. (2021). Facet effect of In_2O_3 for methanol synthesis by CO_2 hydrogenation: A mechanistic and kinetic study. *Surfaces and Interfaces*, 25:101244.
- Wei, J., Ge, Q., Yao, R., Wen, Z., Fang, C., Guo, L., Xu, H., and Sun, J. (2017). Directly converting CO_2 into a gasoline fuel. *Nature communications*, 8(1):15174.

- Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., Wei, W., and Sun, Y. (2017). A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catalysis science & technology*, 7(20):4580–4598.
- Yang, Y., Wu, L., Yao, B., Zhang, L., Jung, M., He, Q., Yan, N., and Liu, C.-J. (2024). Gallium cluster-promoted in₂O₃ catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *ACS Catalysis*, 14(18):13958–13972.
- Ye, J., Liu, C., and Ge, Q. (2012). Dft study of CO₂ adsorption and hydrogenation on the in₂O₃ surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14):7817–7825.
- Ye, J., Liu, C., Mei, D., and Ge, Q. (2013). Active oxygen vacancy site for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on in₂O₃ (110): a dft study. *ACS catalysis*, 3(6):1296–1306.

Apéndice A

Benchmark del Sistema

A continuación, en la Tabla A.1 son reportados los resultados correspondientes a las once combinaciones evaluadas en el benchmark del sistema.

Tabla A.1: Benchmark del sistema.

Basis Set	Numerical Quality	Frozen Core	k-points	E_{slab} (eV)	E_{etilen} (eV)	$E_{slab/etilen}$ (eV)	ΔE (eV)
DZP	Good	None	3 x 3 x 1	-426.53	-31.77	-458.94	-0.64
TZP	Good	None	3 x 3 x 1	-429.92	-31.94	-462.46	-0.61
TZ2P	Good	None	3 x 3 x 1	-437.67	-32.01	-470.26	-0.58
QZ4P	Good	None	3 x 3 x 1	-438.65	-32.05	-471.30	-0.60
TZ2P	Basic	None	3 x 3 x 1	-437.24	-32.00	-469.79	-0.56
TZ2P	Normal	None	3 x 3 x 1	-437.47	-32.02	-470.04	-0.56
TZ2P	Very Good	None	3 x 3 x 1	-437.17	-32.01	-469.74	-0.56
TZ2P	Good	Small	3 x 3 x 1	-436.69	-32.01	-469.27	-0.57
TZ2P	Good	Medium	3 x 3 x 1	-432.76	-32.01	-465.39	-0.62
TZ2P	Very Good	None	3 x 3 x 1	-437.17	-32.01	-469.74	-0.56
TZ2P	Good	Small	3 x 3 x 1	-436.69	-32.01	-469.27	-0.57
TZ2P	Good	Medium	3 x 3 x 1	-432.76	-32.01	-465.39	-0.62
TZ2P	Good	Large	3 x 3 x 1	-432.76	-32.01	-465.39	-0.62
TZ2P	Good	None	Gamma only	-437.40	-32.01	-469.99	-0.58

Mientras que en las tablas A.2 a A.5 es presentado, en específico, como repercute cada uno de los parámetros a la energía de adsorción y al tiempo de cálculo.

Tabla A.2: Benchmark del *basis set*.

Basis set	ΔE (meV/at)	ΔE (eV)	t (h)
DZP	-	-	6.3
TZP	0.4	0.03	7.3
TZ2P	0.4	0.03	17.1
QZ4P	0.3	0.02	35.8

Tabla A.3: Benchmark de la *numerical quality*.

Numerical quality	ΔE (meV/at)	ΔE (eV)	t (h)
Basic	-	-	1.4
Normal	0.0	0.00	4.3
Good	0.2	0.01	17.1
Very Good	0.2	0.01	91.8

Tabla A.4: Benchmark del *frozen core*.

Frozen core	ΔE (meV/at)	ΔE (eV)	t (h)
Large	-	-	16.5
Medium	0.0	0.00	16.6
Small	0.6	0.05	10.8
None	0.0	0.01	17.1

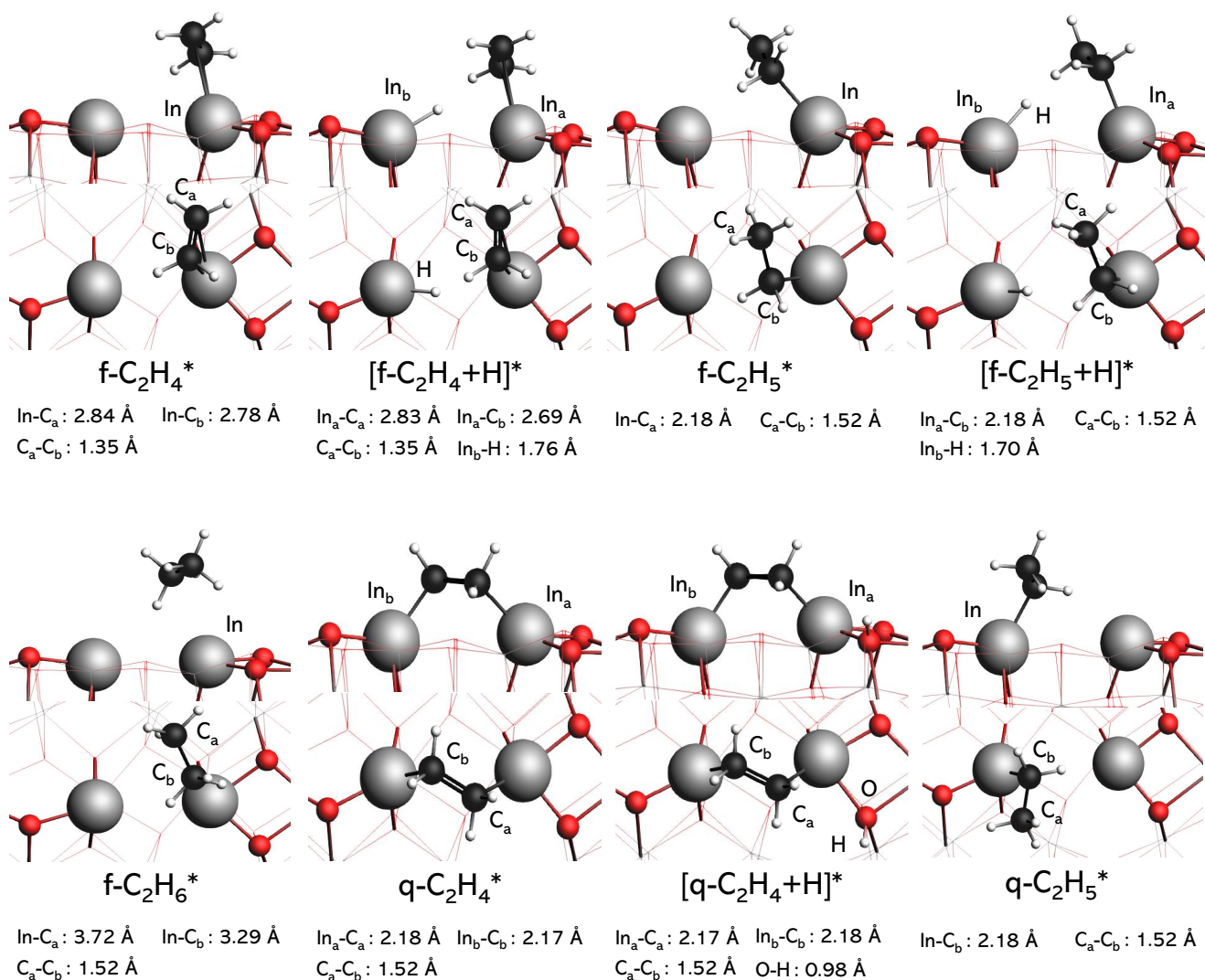
Tabla A.5: Benchmark de los *k-points*.

k-points	ΔE (meV/at)	ΔE (eV)	t (h)
Gamma only	-	-	3.8
3 x 3 x 1	0.1	0.01	17.1

Apéndice B

Estructuras Hidrogenación Etileno

A continuación, en la Figura B.1 son presentadas las estructuras presentes en los mecanismos reportados en la Tabla 5.10.



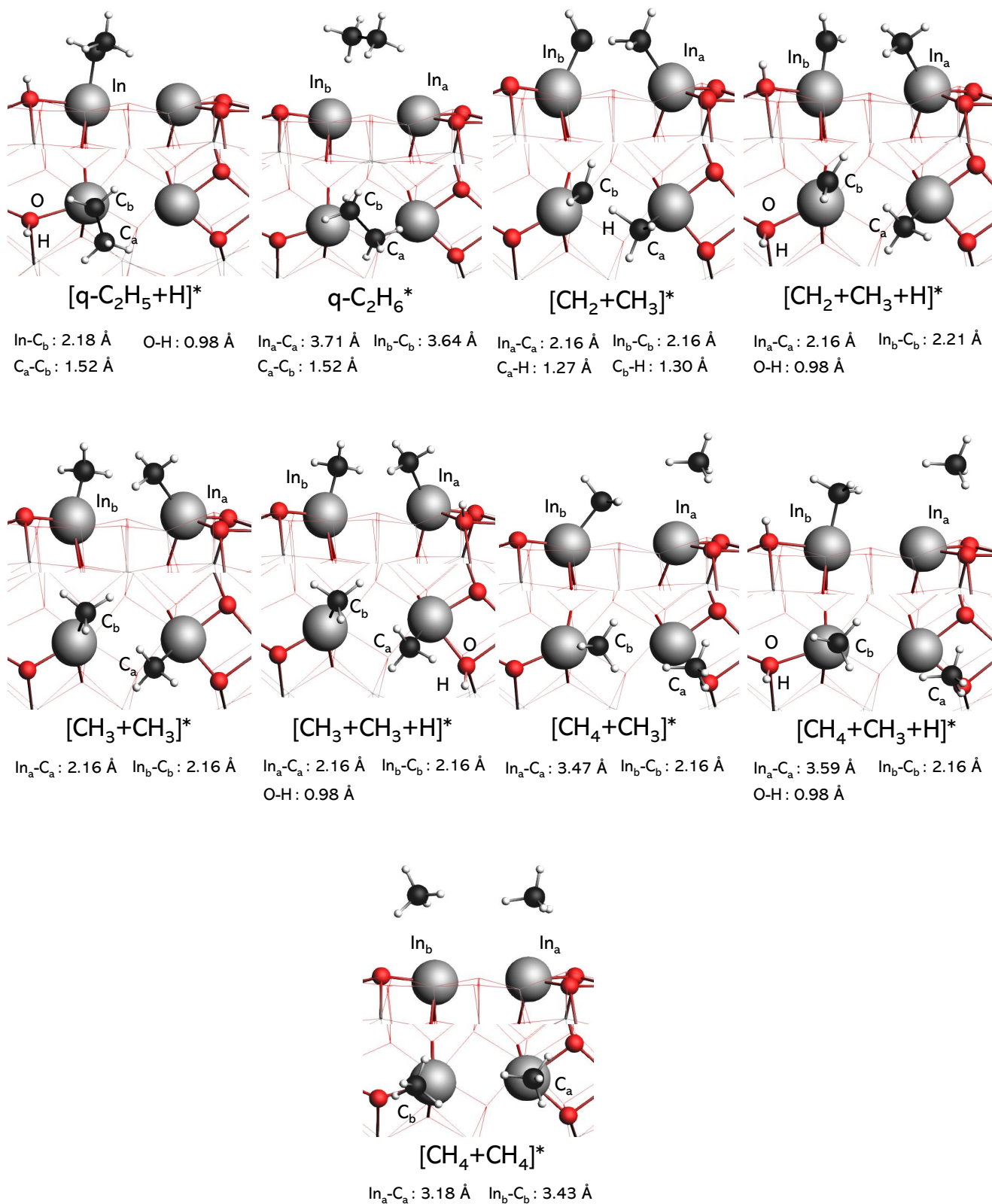
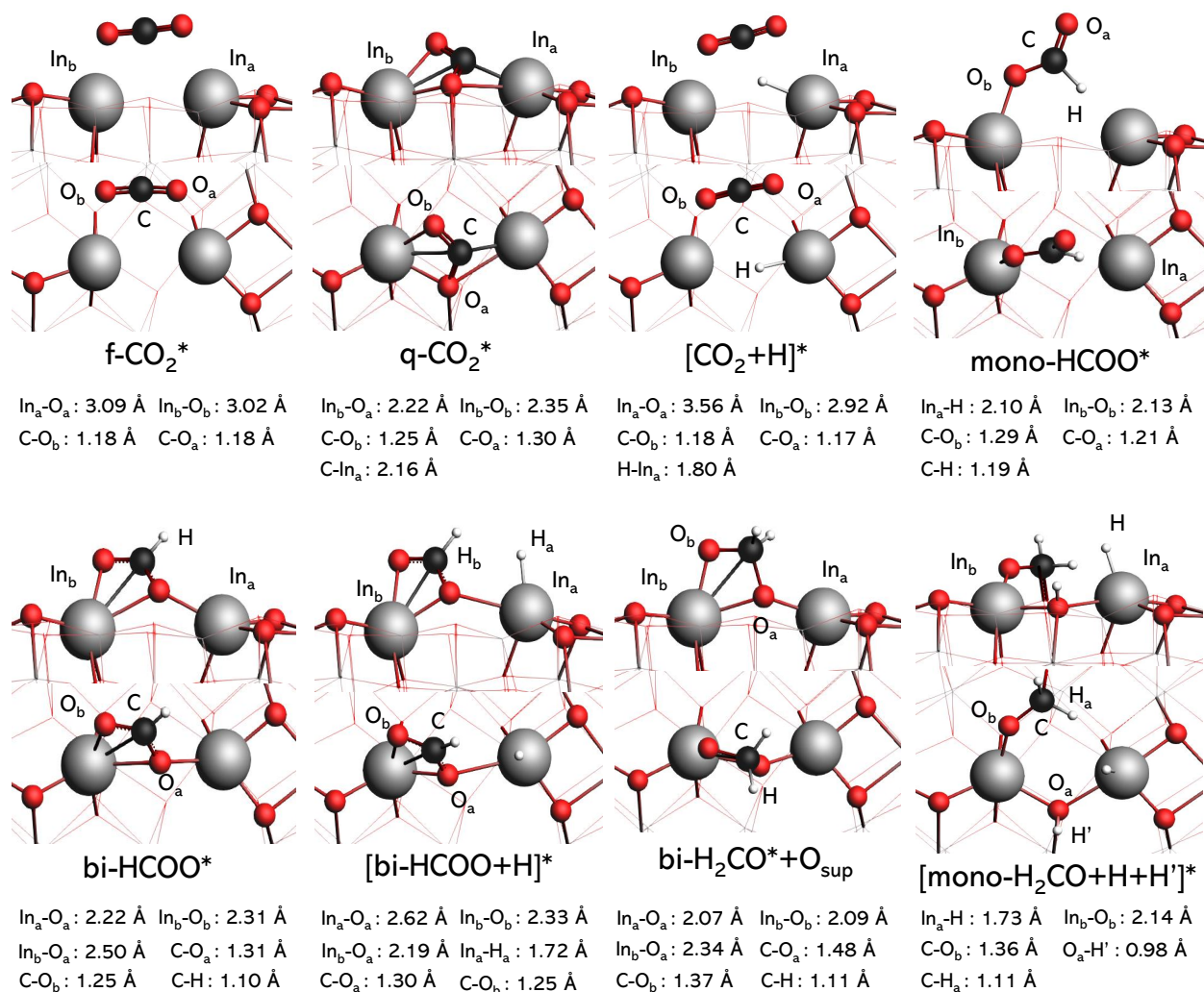


Figura B.1: Estructuras y longitudes de enlace presentes en los mecanismos de hidrogenación de etileno.

Apéndice C

Estructuras Hidrogenación de CO₂

A continuación, en la Figura C.1 son presentadas las estructuras presentes en los mecanismos reportados en la Tabla 5.11.



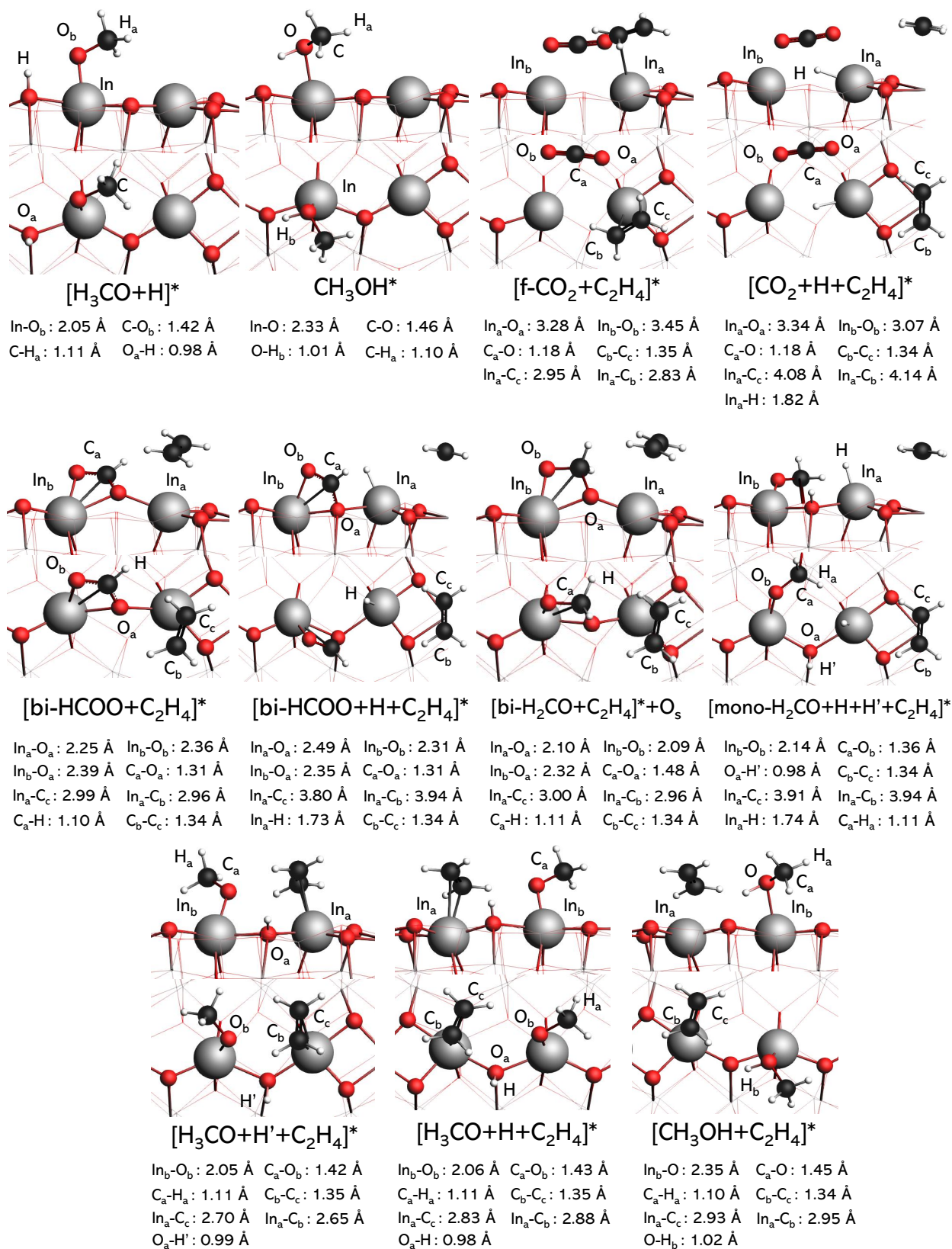


Figura C.1: Estructuras y longitudes de enlace presentes en los mecanismos de hidrogenación de CO₂ a metanol, con y sin etileno.

Apéndice D

Cargas de Bader y Hirshfeld

A continuación, en las Tablas D.1 y D.2 (Bader) y D.3 y D.4 (Hirshfeld) se presentan las cargas atómicas correspondientes a los sistemas caracterizados en las Tablas 5.12 y 5.13, empleando la nomenclatura establecida en la Figura D.1.

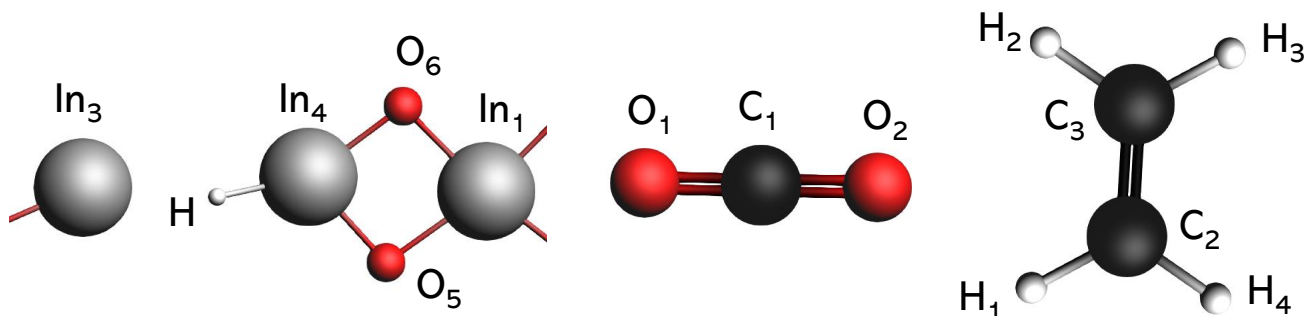


Figura D.1: Nomenclatura de átomos estudiados en la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido.

Tabla D.1: Cargas atómicas (Bader, en $|e|$) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (1/2).

Estructura	In ₁	In ₃	In ₄	O ₅	O ₆	O ₁	C ₁	O ₂	H
D4	+1.71	+1.18	+1.17	-1.13	-1.11	-	-	-	-
D4 + Etileno	+1.71	+1.05	+1.31	-1.13	-1.13	-	-	-	-
D4 + CO ₂	+1.71	+1.21	+1.20	-1.13	-1.11	-1.05	+2.04	-1.04	-
D4 + CO ₂ + Etileno	+1.70	+1.09	+1.31	-1.14	-1.11	-1.04	+2.04	-1.06	-
D4 + CO ₂ + H	+1.70	+1.42	+1.46	-1.14	-1.11	-1.06	+2.04	-1.02	-0.33
D4 + CO ₂ + H + Etileno	+1.69	+1.41	+1.47	-1.14	-1.10	-1.06	+2.04	-1.03	-0.33

Tabla D.2: Cargas atómicas (Bader, en $|e|$) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (2/2).

Estructura	C ₂	C ₃	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
D4	-	-	-	-	-	-
D4 + Etileno	-0.10	-0.07	+0.04	+0.13	+0.10	+0.04
D4 + CO ₂	-	-	-	-	-	-
D4 + CO ₂ + Etileno	-0.08	-0.04	+0.04	+0.07	+0.05	+0.06
D4 + CO ₂ + H	-	-	-	-	-	-
D4 + CO ₂ + H + Etileno	-0.06	-0.06	+0.03	+0.05	+0.05	+0.06

Tabla D.3: Cargas atómicas (Hirshfeld, en $|e|$) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (1/2).

Estructura	In ₁	In ₃	In ₄	O ₅	O ₆	O ₁	C ₁	O ₂	H
D4	+0.55	+0.46	+0.45	-0.39	-0.38	-	-	-	-
D4 + Etileno	+0.54	+0.40	+0.48	-0.39	-0.38	-	-	-	-
D4 + CO ₂	+0.55	+0.45	+0.44	-0.39	-0.38	-0.12	+0.28	-0.12	-
D4 + CO ₂ + Etileno	+0.54	+0.40	+0.47	-0.39	-0.38	-0.13	+0.27	-0.13	-
D4 + CO ₂ + H	+0.55	+0.54	+0.50	-0.39	-0.38	-0.13	+0.28	-0.12	-0.11
D4 + CO ₂ + H + Etileno	+0.52	+0.53	+0.50	-0.39	-0.37	-0.13	+0.28	-0.12	-0.11

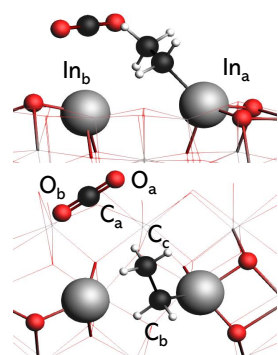
Tabla D.4: Cargas atómicas (Hirshfeld, en $|e|$) para la superficie defectuosa D4 del $c\text{-In}_2\text{O}_3(110)$ y adsorbatos, con y sin etileno co-adsorbido (2/2).

Estructura	C ₂	C ₃	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
D4	-	-	-	-	-	-
D4 + Etileno	-0.07	-0.04	+0.04	+0.04	+0.06	+0.06
D4 + CO ₂	-	-	-	-	-	-
D4 + CO ₂ + Etileno	-0.07	-0.05	+0.05	+0.06	+0.06	+0.06
D4 + CO ₂ + H	-	-	-	-	-	-
D4 + CO ₂ + H + Etileno	-0.07	-0.06	+0.05	+0.05	+0.06	+0.05

Apéndice E

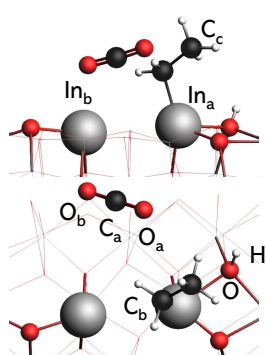
Estructuras Hidrogenación Competitiva

A continuación, en la Figura E.1 son presentadas las estructuras presentes en los mecanismos reportados en las Tablas 5.15 y 5.16.



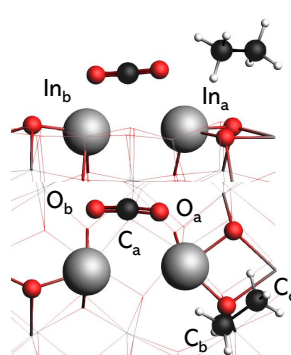
[f-CO₂+C₂H₅]*

In_a-C_b: 2.18 Å In_b-O_b: 4.73 Å
C_a-O: 1.17 Å C_b-C_c: 1.53 Å



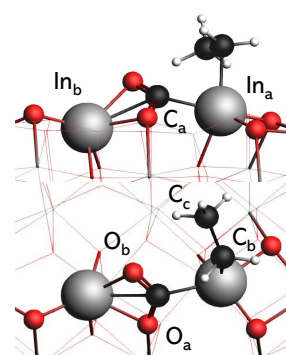
[f-CO₂+C₂H₅+H]*

In_a-C_b: 2.19 Å In_b-O_b: 5.39 Å
C_a-O: 1.18 Å C_b-C_c: 1.52 Å
O-H: 0.98 Å



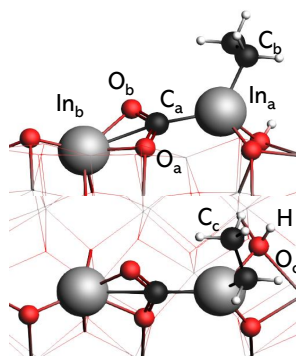
[f-CO₂+C₂H₆]*

In_a-O_a: 3.11 Å In_b-O_b: 3.13 Å
C_a-O: 1.18 Å C_b-C_c: 1.53 Å
In_a-C_b: 3.86 Å In_a-C_c: 4.10 Å



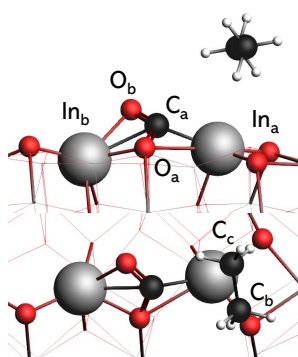
[q-CO₂+C₂H₅]*

In_a-C_a: 2.22 Å In_b-O_b: 2.35 Å
In_b-O_a: 2.28 Å C_a-O: 1.26 Å
In_a-C_b: 2.42 Å C_b-C_c: 1.49 Å



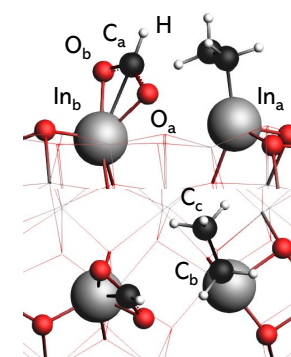
[q-CO₂+C₂H₅+H]*

In_a-C_a: 2.20 Å In_b-O_b: 2.29 Å
In_b-O_a: 2.27 Å C_a-O: 1.28 Å
In_a-C_b: 2.19 Å C_b-C_c: 1.53 Å
O_c-H: 0.98 Å



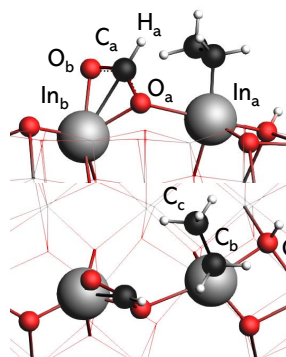
[q-CO₂+C₂H₆]*

In_a-C_a: 2.15 Å In_b-O_b: 2.35 Å
In_b-O_a: 2.22 Å C_a-O: 1.31 Å
In_a-C_c: 3.35 Å In_a-C_b: 3.58 Å
C_b-C_c: 1.53 Å



[bi-HCOO+C₂H₅]*

In_a-O_a: 3.15 Å In_b-O_b: 2.31 Å
In_b-O_a: 2.22 Å C_a-O: 1.26 Å
In_a-C_b: 2.19 Å C_b-C_c: 1.52 Å
C_a-H: 1.10 Å



[bi-HCOO+C₂H₅+H]*

In_a-O_a: 2.57 Å In_b-O_b: 2.32 Å
In_b-O_a: 2.26 Å C_a-O_a: 1.30 Å
In_a-C_b: 2.19 Å C_b-C_c: 1.53 Å
C_a-H_a: 1.10 Å O_c-H: 0.98 Å

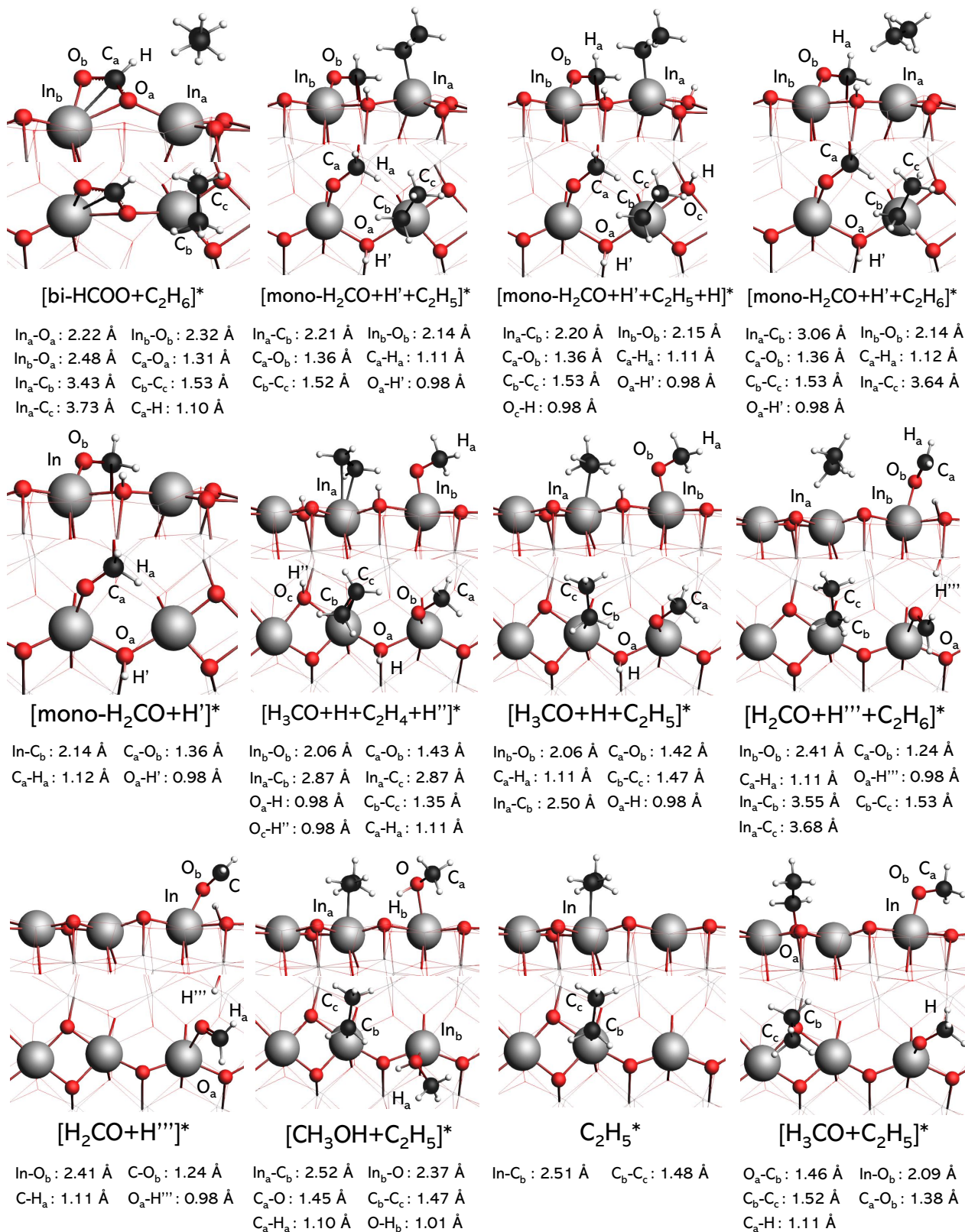


Figura E.1: Estructuras y longitudes de enlace presentes en los mecanismos de hidrogenación competitiva entre etileno y CO₂ e intermedios.

Apéndice F

Estructuras Estados de Transición (TS)

A continuación, en la Figura F.1 son presentadas las estructuras correspondientes a los estados de transición reportados en la Tabla 5.17.

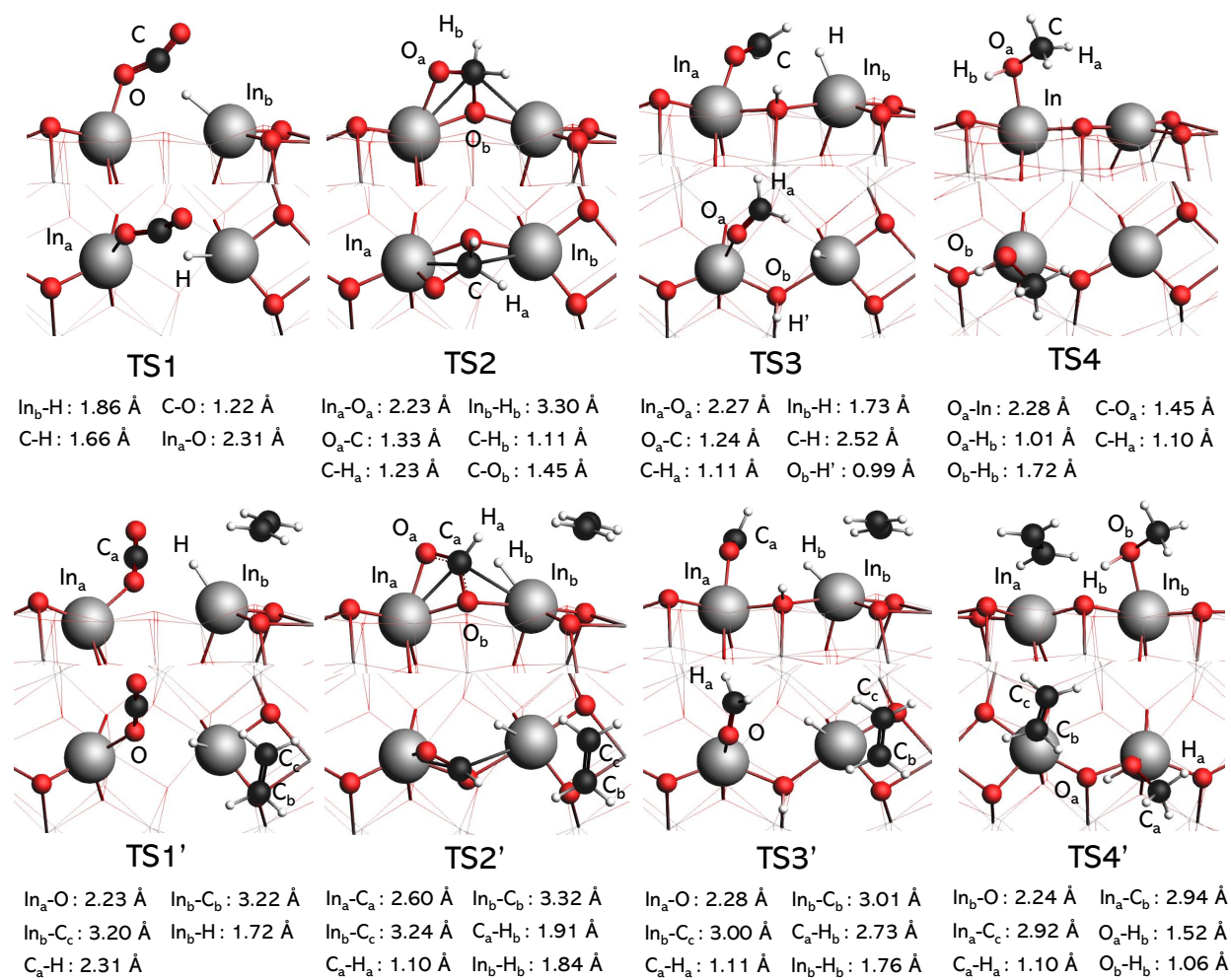


Figura F.1: Estructuras y longitudes de enlace presentes en los estados de transición planteados en los mecanismos de hidrogenación de CO₂ con y sin etileno sobre *c*-In₂O₃(110).