

## SIMULACIÓN COMPUTACIONAL DE LA DISOCIACIÓN E HIDROGENACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN CATALIZADORES DE HIERRO

### COMPUTATIONAL SIMULATION ON DISSOCIATION AND HYDROGENATION OF CO<sub>2</sub> ON IRON CATALYSTS

A. Rossi Fernández<sup>b</sup>, S.A. Fuente<sup>a</sup>, C.E. Zubieta<sup>b</sup>, L. Meier<sup>a</sup>, R.M. Ferullo<sup>b</sup>, P.G. Belelli<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física del Sur, CONICET y Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina, [ifisur@uns.edu.ar](mailto:ifisur@uns.edu.ar), <https://www.ifisur.conicet.gov.ar>.

<sup>b</sup>Instituto de Química del Sur, CONICET y Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, 8000, Bahía Blanca, Argentina, [inquisur@uns.edu.ar](mailto:inquisur@uns.edu.ar), <https://www.inquisur.conicet.gov.ar>

**Palabras clave:** DFT, CO<sub>2</sub>, adsorción, activación, hierro.

**Resumen.** El alto contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera es un grave problema ambiental debido a que provoca el llamado efecto invernadero. Una estrategia para disminuirlo consiste en utilizar este gas como materia prima para la obtención de productos de utilidad, mediante el empleo de catalizadores sólidos, con los que se busca la activación de al menos uno de los enlaces C-O para posibilitar una reacción posterior. Los catalizadores a base de Fe se utilizan para la obtención de hidrocarburos a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En este trabajo presentamos un estudio sobre las primeras etapas de este proceso, donde compiten principalmente dos reacciones: la ruptura de CO<sub>2</sub> en CO + O y la hidrogenación para formar la especie formiato (HCOO). Se modelaron tres tipos de superficies: Fe(100), Fe(111) y Fe(310). Se encontró que la superficie Fe(111) es la menos activa para la ruptura hacia CO + O, con una barrera de activación alta de 136 kJ/mol; esta misma superficie muestra, a su vez, la barrera más baja para la formación de HCOO (35 kJ/mol). Sobre Fe(100) y Fe(310) las reacciones de disociación de CO<sub>2</sub> y de formación de formiato son cinéticamente competitivas.

**Keywords:** DFT, CO<sub>2</sub>, adsorption, activation, iron.

**Abstract.** The high content of CO<sub>2</sub> in the atmosphere is a serious environmental problem because it causes the so-called greenhouse effect. A strategy to reduce its elimination consists of using this gas as a raw material to obtain useful products using solid catalysts, searching for the activation of at least one of the C-O bonds for subsequent reactions. Iron-based catalysts are used to obtain hydrocarbons from the hydrogenation of CO<sub>2</sub>. In this work, we present a study of the first stages of this process, where two main reactions compete: the dissociation of CO<sub>2</sub> to CO + O and its hydrogenation to form the formate species (HCOO). Three types of surfaces were modeled: Fe(100), Fe(111), and Fe(310). The Fe(111) surface was found to be the least active for CO + O cleavage, with a high activation barrier of 136 kJ/mol; this same surface shows, in turn, the lowest barrier for HCOO formation (35 kJ/mol). On Fe(100) and Fe(310), CO<sub>2</sub> dissociation and formate formation reactions are kinetically competitive.

## 1 INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que la eliminación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera constituye un grave problema ambiental que requiere una urgente solución (Chu, 2009). Una de las formas de disminuir su presencia es utilizarlo como materia prima para la obtención catalítica de productos químicos de utilidad. Esto ha motivado el desarrollo de materiales tales como catalizadores de Fe que permiten la captura y posterior utilización de  $\text{CO}_2$  (Wang et al. 2016). Para ello, la ruptura de uno de los enlaces C-O suele ser la etapa limitante de la velocidad de reacción. La molécula interacciona con la superficie tomando carga de la misma y activándola, es decir, generando un alargamiento de uno de los enlaces C-O.

Dentro de las técnicas que se han propuesto para la eliminación de  $\text{CO}_2$  y posterior utilización es la llamada “Captura y almacenamiento de  $\text{CO}_2$ ” (CCS, *Carbon capture and storage*) (Chu, 2009), que consiste en capturar el gas directamente de la planta que lo genera y transportarlo a un lugar de almacenamiento, como una formación geológica. Este proceso es energéticamente costoso y sólo retrasa la liberación del gas que no se puede almacenar indefinidamente. Sin embargo, este  $\text{CO}_2$  podría ser usado de formas múltiples como materia prima dando lugar a otra técnica llamada “Captura y utilización de  $\text{CO}_2$ ” (CCU, *Carbon Capture and Utilization*), ver Markewitz et al. (2012). Se basa en la conversión de  $\text{CO}_2$  en productos químicos de interés práctico. Dado que el  $\text{CO}_2$  puede ser utilizado como fuente de carbono debido a la abundancia y disponibilidad, se espera que el desarrollo de las tecnologías CCU tenga un importante efecto económico. Existen diferentes formas de convertir  $\text{CO}_2$  a productos químicos útiles. Por ejemplo, la reacción inversa de reformado de vapor de agua (*reverse-water gas shift*, r-WGSR), la formación de ácido fórmico, la reacción de reformado de metanol inversa, la reacción de reformado de metano inversa, y el reformado seco de metano.

Los metales de transición han sido ampliamente utilizados para una gran variedad de reacciones catalíticas donde participa el  $\text{CO}_2$  (Burghaus, 2014). Uno de los principales retos es la activación de  $\text{CO}_2$  debido a que la ruptura del enlace C-O posee una alta barrera de activación. Por lo tanto, la comprensión profunda acerca de la naturaleza de la interacción entre  $\text{CO}_2$  y la superficie de metales de transición constituye la clave fundamental para optimizar este proceso de activación. La interacción de  $\text{CO}_2$  con metales de transición ha sido ampliamente estudiada tanto experimentalmente como teóricamente (Burghaus, 2014; Freund y Roberts, 1996). Los metales más estudiados han sido Rh, Ni, Cu, Pd y Fe, ya que se usan comúnmente para la síntesis de metanol y para la reacción de reformado de agua. En general, se acepta que el  $\text{CO}_2$  no se disocia con facilidad sobre superficies planas bien definidas. Sin embargo, la disociación se ve muy favorecida con la presencia de defectos topológicos como bordes de escalones, esquinas y *kinks* (Fu y Somorjai, 1992).

Debido a que el  $\text{CO}_2$  es una molécula termodinámicamente estable, es necesario transformar su reactividad modificando su entorno químico. Una forma de hacerlo es mediante el uso de catalizadores heterogéneos. Los basados en metales de transición han sido ampliamente usados en múltiples reacciones catalíticas que involucra el  $\text{CO}_2$  y su estudio se ha desarrollado tanto en el ámbito experimental como teórico. En particular, los catalizadores a base de Fe se utilizan para la formación de hidrocarburos a través de la llamada síntesis de Fisher-Tropsch (Jahangiri et al. 2014).

Aunque el  $\text{CO}_2$ , en general, se disocia con altos requerimientos energéticos en las superficies metálicas sin defectos, la reacción se puede promover utilizando superficies escalonadas o con la presencia de un segundo metal de transición (catalizadores bimetálicos). Existen diferentes caminos de reacción hacia la reutilización del  $\text{CO}_2$  para formar

hidrocarburos hidrogenados (como metanol, metano, etc.), tales como la disociación directa del enlace C-O o su previa hidrogenación. Se han propuesto recientemente dos caminos posibles en la superficie Fe(100) para la formación de hidrocarburos: a través de la disociación de CO<sub>2</sub> a CO + O, o a través de la formación de la especie formiato; ver [Nie, X et al. \(2017\)](#). Esas dos rutas conducen a la formación de una misma especie, HCO, que se convierte luego en HC que constituyen los bloques para la formación de hidrocarburos.

En particular, en este trabajo presentaremos los caminos de reacción que implican la disociación directa del CO<sub>2</sub> y su hidrogenación sobre tres modelos de catalizadores basados en superficies de Fe: Fe(100), Fe(111) y la superficie escalonada Fe(310). El plano Fe(310) constituye un modelo de escalón para representar un defecto topológico. A través de este estudio se esperan proponer nuevos catalizadores que puedan ser de utilidad para la reutilización del CO<sub>2</sub>.

## 2 MÉTODO TEÓRICO

Se utilizó un método teórico-cuántico basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT) ([Hohenberg y Kohn, 1964](#)), mediante el código VASP ([Kresse y Furthmüller, 1996](#)) que usa la aproximación de *slabs* para representar superficies extendidas. Para los cálculos se utilizó el funcional de correlación e intercambio PBE y una energía de corte de 400 eV.

Las celdas que representan a las superficies de Fe(100), Fe(111) y Fe(310) contienen 54, 63 y 60 átomos de Fe, dispuestos en 6, 7 y 10 capas, respectivamente. Durante el cálculo, las tres capas más externas fueron optimizadas para simular adecuadamente las relajaciones superficiales; los átomos de Fe en el resto de las capas se mantuvieron fijos según la distancia calculada para Fe másico (283.3 pm).

La energía de adsorción se definió como:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{superficie/molécula}} - E_{\text{superficie}} - E_{\text{molécula}}$$

En el caso de la formación del formiato (HCOO) se calculó su energía de formación de la siguiente manera:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{HCOO/superficie}} - E_{\text{superficie}} - E_{\text{CO}_2} - 1/2 E_{\text{H}_2}$$

Las energías de reacción para un dado proceso, sea de disociación o de formación, se calcularon de la siguiente manera:

$$E_{\text{reac}} = E_{\text{estado final}} - E_{\text{estado inicial}}$$

El análisis de las cargas atómicas (*q*) fue realizado por el método de Bader ([Bader, 1990](#)).

## 3 RESULTADOS

### 3.1 Adsorción y disociación de CO<sub>2</sub>

Para cada superficie estudiada fueron hallados diferentes modos de adsorción de CO<sub>2</sub>. Las geometrías que se muestran en la Figura 1 corresponden a los modos más estables, que son los que posteriormente fueron utilizados para modelar la disociación a CO + O.

El modo más favorable sobre Fe(100) presenta una energía de adsorción de -99 kJ/mol (ver Tabla 1). La molécula posee un enlace C-O muy activado con un valor calculado de 135.1 pm (respecto de 117.6 pm en la molécula libre). En esta forma de adsorción, la molécula de

CO<sub>2</sub> se ubica inclinada respecto a la superficie, con un enlace C-Fe y dos enlaces O-Fe. Sobre la superficie Fe(310), el CO<sub>2</sub> también se adsorbe inclinado a la superficie y en una posición puente, es decir, con el C unido a un Fe y uno de los O a otro átomo de Fe contiguo. Este enlace es el que presenta mayor longitud (133.8 pm) y se orienta hacia el borde del escalón. Por su parte, en la cara Fe(111), el CO<sub>2</sub> se adsorbe perpendicular a la superficie, con el átomo de C unido a un Fe de la segunda capa, y los O enlazados a sendos Fe de la primera capa. En esta superficie el CO<sub>2</sub> es donde menos activado está, con ambos enlaces C-O de 129.0 pm.

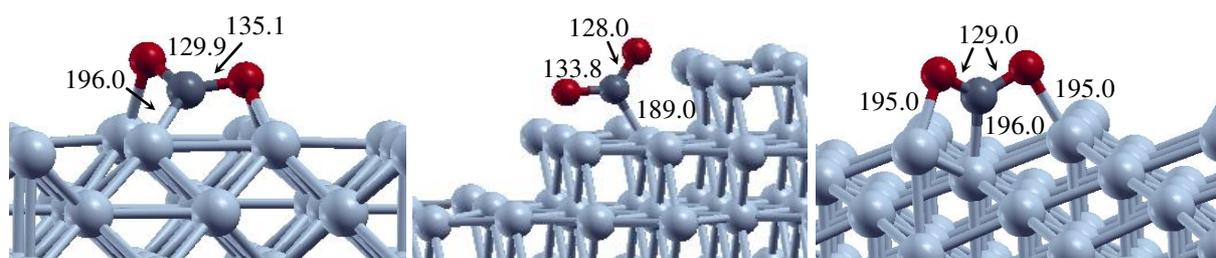


Figura 1: CO<sub>2</sub> adsorbido en Fe(100), Fe(310) y Fe(111) ordenados de izquierda a derecha, respectivamente.

| Superficie | E <sub>ads</sub> | d(C-O)       | q(CO <sub>2</sub> ) | E <sub>reac</sub> | E <sub>act</sub> |
|------------|------------------|--------------|---------------------|-------------------|------------------|
| Fe(100)    | -99              | 129.9; 135.1 | -1.21               | -116              | 87               |
| Fe(310)    | -107             | 128.0; 133.8 | -1.01               | -51               | 68               |
| Fe(111)    | -138             | 129.0; 129.0 | -0.96               | -49               | 136              |

Tabla 1: Valores calculados para las energías de adsorción de CO<sub>2</sub> (kJ/mol), distancias C-O (pm), cargas (e), y energías de reacción y de activación (kJ/mol) sobre las tres superficies de hierro.

Se observa de la Tabla 1 que en todos los casos el CO<sub>2</sub> toma carga negativa de la superficie metálica. Además, se puede apreciar una interesante correlación entre la carga adquirida por el CO<sub>2</sub> y las energías de adsorción, así como también entre la carga y la activación de la molécula. Cuanta más carga toma, más débil es la interacción con la superficie y más se activa uno de los enlaces C-O.

En la Tabla 1 se presentan para cada caso los valores de las energías de reacción y las barreras de activación para la disociación del CO<sub>2</sub>. En todas las superficies la reacción resultó exotérmica, siendo la más exotérmica la que ocurre sobre Fe(100). Desde el punto de vista cinético, las energías de activación siguen el orden Fe(111) >> Fe(100) > Fe(310). Por lo tanto, la superficie donde la adsorción de CO<sub>2</sub> es más fuerte, sobre Fe(111), es la menos activa.

### 3.2 Formación de HCOO

A continuación se presentan los modos más estables de formación del formiato (HCOO) sobre las distintas superficies. Cabe destacar que existe otro modo de hidrogenar el CO<sub>2</sub> que es la especie carboxílica, COOH, donde el H se une a uno de los átomos de O. Hemos encontrado que el formiato es considerablemente más estable; por ejemplo, sobre Fe(100) es alrededor de 60 kJ/mol más estable que el carboxílico. Por lo tanto, solo nos

concentraremos en la formación del formiato.

Las formas geométricas más estables de HCOO en las tres superficies pueden visualizarse en la Figura 2, mientras que en la Tabla 2 se reportan los valores de energías de formación, reacción y activación.

En los tres casos el átomo de C, unido ahora a un H, se aleja de la superficie en relación a los modos de CO<sub>2</sub> adsorbidos. El formiato anclado en Fe(310) presenta el enlace más estirado de todos (136.1 pm), que puede considerarse como un estado propicio para una eventual ruptura a HCO + O.

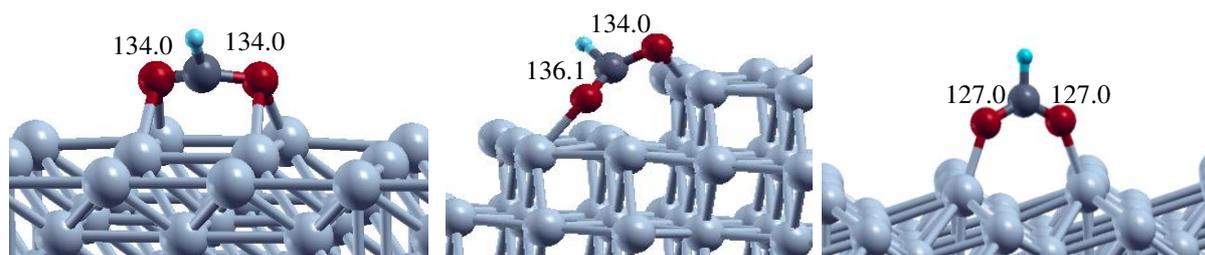


Figura 2: HCOO adsorbido en Fe(100), Fe(310) y Fe(111) ordenados de izquierda a derecha, respectivamente.

| Superficie | $E_{\text{form}}$ | $E_{\text{reac}}$ | $E_{\text{act}}$ |
|------------|-------------------|-------------------|------------------|
| Fe(100)    | -174              | 36                | 102              |
| Fe(310)    | -128              | 19                | 59               |
| Fe(111)    | -170              | 21                | 35               |

Tabla 2: Energía de formación, de reacción y de activación de HCOO (en kJ/mol) sobre Fe(100), Fe(310) y Fe(111).

En relación al estado inicial, se probaron diferentes situaciones de coadsorción H + CO<sub>2</sub>, eligiendo para cada superficie la situación más estable que luego son utilizadas en el cálculo de la barrera para la formación de HCOO.

En el gráfico de la Figura 3 se representan todas las energías anteriormente reportadas. Podemos observar las reacciones altamente exotérmicas para la adsorción de CO<sub>2</sub> y para la formación de HCOO sobre todos los tipos de superficie. Las barreras de activación sobre Fe(111) son muy diferentes para las dos reacciones evaluadas, siendo muy alta para la de disociación de CO<sub>2</sub> y muy favorable en la formación de HCOO. En cambio, las barreras son bastante similares sobre Fe(100) y Fe(310), por lo que se prevén reacciones competitivas en estos casos.

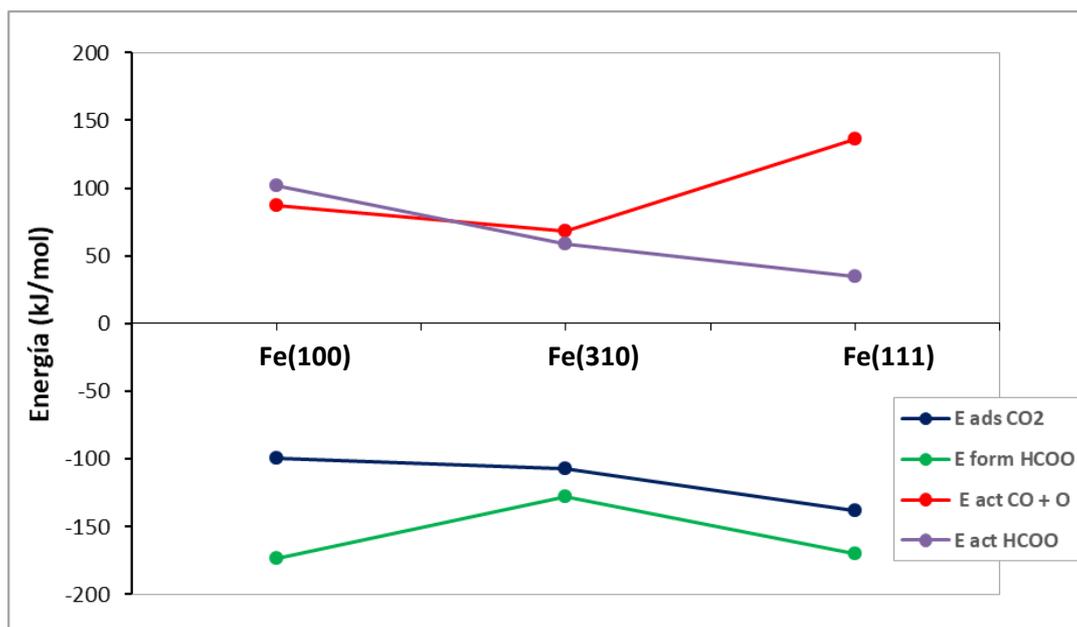


Figura 3: Energías de adsorción, de formación y barreras de activación sobre las tres superficies de Fe.

#### 4 CONCLUSIONES

Los catalizadores a base de hierro se utilizan para producir hidrocarburos a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub>. En los primeros pasos de este complejo proceso, se ha sugerido la existencia dos reacciones competitivas, a saber, la disociación directa de CO<sub>2</sub> hacia CO + O, y su hidrogenación a HCOO.

Comparando las tres superficies estudiadas, se observó que cuanto más carga toma el CO<sub>2</sub> del metal en el proceso de adsorción, menos se adhiere a la superficie y más se activa uno de sus enlaces C-O.

Los resultados muestran que la ruptura de la molécula de CO<sub>2</sub> es exotérmica, mientras que la formación del formiato es endotérmica.

La superficie de Fe(111) es la que presenta mayor disparidad en los valores de sus energías de activación al comparar ambas reacciones. Esa superficie es la menos activa para la ruptura del CO<sub>2</sub>, y sin embargo, la más activa para formar HCOO. En cambio, los valores de las barreras son similares para Fe(100) y Fe(310), resultado que sugiere que en estas superficies las reacciones serán competitivas.

#### REFERENCIAS

- Bader R., Atoms in Molecules: A Quantum Theory, *Oxford University Press*, Oxford, 1990.  
 Burghaus U., Surface chemistry of CO<sub>2</sub>. Adsorption of carbon dioxide on clean surfaces at ultrahigh vacuum, *Prog. Surf. Sci.* 89:161–217, 2014.  
 Chu S., Carbon capture and sequestration, *Science* 325:1599, 2009.  
 Freund H.J, Roberts M.W., Surface chemistry of carbon dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 25:225–273, 1996.  
 Fu S.S., Somorjai G.A, Interactions of O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, and D<sub>2</sub> with the stepped Cu(311) crystal

- face: comparison to Cu(110), *Surf. Sci.*, 262:68–76, 1992.
- Hohenberg H., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*, 136:864-871, 1964.
- Jahangiri H., Bennett J., Mahjoubi P., Wilson K., Gu S., A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas, *Catal. Sci. Technol.*, 4:2210–2229, 2014.
- Kresse G., Furthmüller J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, 1996.
- Markewitz P., Kuckshinrichs W., Leitner W., Linssen J., Zapp P., Bongartz R., Schreiber A., Muller T.E, Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>, *Energy Environ. Sci.* 5:7281–7305, 2012.
- Nie X., Wang H., Janik M.J., Chen Y., Guo X., Song C., Mechanistic Insight into C–C Coupling over Fe–Cu Bimetallic Catalysts in CO<sub>2</sub> Hydrogenation, *J. Phys. Chem. C*, 121:13164–13174, 2017.
- Wang H., Nie X., Guo X., Song C., A computational study of adsorption and activation of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over Fe(100) surface, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 15:107-114, 2016.