

00582



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE  
MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUIMICAS**

**ESTUDIO DE OSCILACIONES Y FORMACION DE PATRONES EN  
SISTEMAS CATALITICOS HETEROGENEOS**

**T E S I S**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

P R E S E N T A :

**M. en I.Q. FRANCISCO VIDAL CABALLERO DOMINGUEZ**



TUTOR: **LUIS A. VICENTE HINESTROZA**

**AÑO: 2004**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

## **AGRADECIMIENTOS:**

Al Dr. Luis Alberto Vicente Hinestroza, por otorgarme la confianza y facilidades para desarrollar el presente proyecto; por guía, experiencia y profesionalismo, mostrados hacia mi persona

Al CONACYT por el apoyo brindado a través del Proyecto 32228-E y el otorgamiento de una beca.

A Los Doctores: Luis Felipe del Castillo y Silvia Pérez Casas, por su participación en mi examen de candidatura

A Los Doctores Patricia Goldstein Menache y Héctor Domínguez Castro, por su tiempo y sus contribuciones como miembro de mi comité tutelar.

A los miembros del jurado:

Dr. Rosalío F. Rodríguez Zepeda.  
Dr. Vladimir Tchijov.  
Dr. Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza  
Dra. Jacqueline Quintana Hinojosa  
Dr. Francisco Miguel Castro Martínez  
Dra. Hilda Noemí Núñez Yépez  
Dr. J. Jesús Hernández Trujillo

Por sus valiosas contribuciones para la mejora de este trabajo.

A las Instituciones: FES Zaragoza, UAM Iztapalapa, TESE y Facultad de Química de la UNAM, por permitirme llevar a cabo mi desarrollo profesional.

Permito a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: Francisco Vidal  
Caballero Domínguez  
FECHA: 10/12/04  
FIRMA: 

## **DEDICATORIA:**

A mi padre Vidal Caballero Hernández (QPD) cuyo ejemplo se mantiene constante en mi vida.

A mi madre Fidelia Domínguez Mejía por su amor y comprensión.

A mi Familia: Ana María Adams Huitrón, José Antonio Caballero Adams y Jimena Caballero Adams, por la alegría que acumulan constantemente en mi existencia.

A todos mis demás familiares y amigos. El omitir algún nombre sería un error más grande que los que pueda contener el presente trabajo.

El presente trabajo se llevó acabo en el edificio B de la Facultad de Química, en el departamento de Química Física Teórica.

## RESUMEN.

En este trabajo se estudió la reducción catalítica del NO con H<sub>2</sub> sobre superficies de Pt(100) en función de las presiones parciales de los reactivos por medio de un modelo matemático (Makkev y Niewenhuis 1998a); éste fue seleccionado por mostrar un comportamiento de múltiples oscilaciones como se reporta en la literatura (Cobden y Col. 1992). Obtenidos los comportamientos oscilantes e incluso caos, el modelo fue modificado para extender el estudio hacia

- (1) Efecto de los sitios bloqueados en la superficie del catalizador (envenenamiento). Con este cambio se obtuvo una reducción de las oscilaciones hasta la llamada muerte de un oscilador.
- (2) Difusión de una especie (NO) en la superficie catalítica. Primeramente, se trató el caso de una dimensión que asemeja el caso de una tira catalítica. Después el caso de dos dimensiones. De este modo, se pueden modificar los periodos de oscilación y encontrar que la difusión es anisotrópica.
- (3) Difusión multicomponente en la misma superficie (NO y H<sub>2</sub>) y el efecto de su mutua influencia en dos dimensiones. Al considerar la influencia de defectos, se encontró que éstos son generadores de ondas químicas, que son perturbaciones que se propagan en el cristal. Con esta modificación fue posible encontrar los patrones elípticos experimentales en un rango muy cercano al reportado por los experimentos de Rausemberger et al. (1996 y 1998).
- (4) Implementación de la simulación Monte Carlo, con la cual se confirma la formación de islas formadas por los reactivos. Con éste método, fue posible obtener simulaciones de período uno y dos solamente y luego un comportamiento aperiódico.

El artículo: Caballero F. V. y Vicente L., A simulation of oscillatory behavior in the NO + H<sub>2</sub> reactions on Pt(100): effect of diffusion and blocking sites, *Chemical Engineering Science*, **58**, 5087-5102, 2003. Es la primera publicación generada con los resultados del presente trabajo. Una segunda publicación ha sido enviada a *Chemical Engineering Journal*.

Participación en los siguientes congresos:

Caballero F. V., "Influencia del veneno en la reacción oscilante heterogénea", 12 de septiembre 2003, 1a. Reunión Nacional fomento a la investigación, el posgrado y la divulgación de la ciencia en los Institutos tecnológicos descentralizados.

Caballero F. V., Vicente L., "simulación del comportamiento oscilatorio en la reacción NO + H<sub>2</sub> en Pt(100): Efecto de sitios de bloqueo y difusión", 23 de septiembre 2003, XXXVIII Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México.

Caballero F. V., Vicente L., Influencia de la cobertura crítica en la reacción de NO + H<sub>2</sub> sobre Pt(100), 6 de mayo 2004, XXV Encuentro de la Asociación Mexicana de Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ).

Caballero F. V., Vicente L., "Formación de patrones elípticos en la reacción NO + H<sub>2</sub> en Pt(100)", 4 de octubre 2004, XXXIX Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México.

## ABSTRACT.

In this work the catalytic reduction of NO with H<sub>2</sub> is studied as a function of reactants partial pressures by use of a mathematical model developed originally by (Makkev y Niewenhuis 1998a). The choice of this model is due to perform multiplicity of oscillations as the literature reports (Cobden et. al.1992). Getting the oscillating behaviour and chaos, the model was modified to extend the study to include:

- (1) The effect of blocking sites on catalysts surface (poisoning). So the reduction of multiples oscillations and oscillator death was obtained.
- (2) Diffusion of the NO specie on the surface. This was done in one and two dimensions. Change of oscillation period and anisotropic phenomena were observed.
- (3) Multi-diffusion of NO and H<sub>2</sub> on the same surface and effect mutual blocking. By considering the effect of blocking sites and the methodology developed by Imbihl, Evans, and Tammara, it was possible to find the experimental elliptic patterns reported by Rausemberger et al. (1996 and 1998).
- (4) Monte Carlo simulations were implemented in order to confirm the reactant islands formations. Single and double periods were obtained with this methodology.

The papers : Caballero F. V. and Vicente L., A simulation of oscillatory behavior in the NO + H<sub>2</sub> reactions on Pt(100): effect of diffusion and blocking sites, *Chemical Engineering Science*, **58**, 5087-5102, 2003. A second publication has been send (august 2004) to Journal of Chem. Eng.

Attendance to the following meetings :

Caballero F. V., "Influencia del veneno en la reacción oscilante heterogénea", 12 de septiembre 2003, 1a. Reunión Nacional fomento a la investigación, el posgrado y la divulgación de la ciencia en los Institutos tecnológicos descentralizados.

Caballero F. V., Vicente L., "simulación del comportamiento oscilatorio en la reacción NO + H<sub>2</sub> en Pt(100): Efecto de sitios de bloqueo y difusión", 23 de septiembre 2003, XXXVIII Congreso Mexicano de Química.

Caballero F. V., Vicente L., Influencia de la cobertura crítica en la reacción de NO + H<sub>2</sub> sobre Pt(100), 6 de mayo 2004, XXV Encuentro de la Asociación Mexicana de Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ).

Caballero F. V., Vicente L., "Formación de patrones elípticos en la reacción NO + H<sub>2</sub> en Pt(100)", 4 de octubre 2004, XXXIX Congreso Mexicano de Química, Sociedad Química de México.

# Tabla de contenido.

## CAPÍTULO 1

### REACCIONES CATALITICAS OSCILANTES 1

1.1. INTRODUCCIÓN	1
-------------------	---

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES 5

2.1 REACCION NO + H <sub>2</sub> SOBRE Pt(100)	5
2.2 MODELOS PROPUESTOS	12

## CAPÍTULO 3

### SOLUCION DEL MODELO HOMOGENEO 17

3.1 EXPLOSION DE LA SUPERFICIE	19
3.2 OSCILACIONES CINÉTICAS Y CAOS	22
3.3 OSCILACIONES CINÉTICAS: EFECTO DEL BLOQUEO DE SITIOS	26

## CAPÍTULO 4

### DIFUSIÓN DE UNA ESPECIE EN UNA TIRA Y EN UNA MALLA CATALITICA 29

4.1 DISCUSIÓN Y MODIFICACION	29
4.2 DIFUSIÓN EN UNA DIRECCIÓN	30
4.3 DIFUSIÓN EN DOS DIRECCIONES: EL EFECTO DE LA ANISOTROPIA	34
4.4 TRATAMIENTO DE FENÓMENOS CAÓTICOS	36
4.5 DIFUSIÓN EN DOS DIRECCIONES: LA INFLUENCIA DE LOS DEFECTOS	38

## CAPÍTULO 5

### DIFUSIÓN DE DOS ESPECIES EN LA MALLA 41

5.1 DISCUSION E IMPLEMENTACION	41
5.2 SIMULACIONES CON UN DEFECTO EN LA MALLA	43

5.3 AUMENTO DE DEFECTOS EN LA MALLA	47
-------------------------------------	----

5.4 SIMULACIÓN DE UN CHOQUE DE FRENTE DE REACCION DIFUSIÓN	50
--	----

## CAPÍTULO 6

### SIMULACIÓN MONTE CARLO 52

6.1 MODELO DE MAKKEV Y NIEWENHUYS EXTENDIDO	52
6.2 METODO DE MONTE CARLO.	55

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS 63

## APÉNDICE A

### BASES MATEMÁTICAS PARA LA TEORIA DE SISTEMAS DINAMICOS NO LINEALES 66

A.1 APROXIMACIÓN A UN SISTEMA DINÁMICO NO LINEAL MEDIANTE SERIES DE TAYLOR	66
A.2 NATURALEZA DE LOS VALORES PROPIOS	68
A.3 CONCEPTO DE BIFURCACIÓN Y SUS CARACTERÍSTICAS	69
A.4 CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓRTAMIENTO DINÁMICO COMPLEJO	72
A.4.1 EXPONENTES DE LYAPUNOV	73

## APÉNDICE B

### TEORIA NUMÉRICA DE LOS ALGORITMOS

	74
B.1. METODO DE LAS LINEAS	74
B.2. ALGORITMOS DE INTEGRACIÓN	76
B.2. 1. EULER HACIA ADELANTE	76
B.2.2. EULER HACIA ATRÁS	77
B.3. ALGORITMOS DE INTEGRACIÓN MULTIPASOS	77

B.3.1 ALGORITMO DE GEAR	78
B.4. ESTABILIDAD	79
B.4.1. ERROR DE INTEGRACIÓN	79
B.4. ESTABILIDAD NUMÉRICA	80
B.4.1. ECUACIONES STIFF	81
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>84</b>
<b>Nota Final</b>	<b>88</b>



# Reacciones catalíticas oscilantes.

## 1.1 INTRODUCCIÓN.

Cuando una reacción química ocurre en un reactor de flujo, bajo condiciones externas fijas, (flujo, temperatura y presión) opera a régimen permanente al igual que la velocidad de reacción. Sin embargo, una respuesta diferente puede presentarse y la velocidad de reacción varía periódicamente con el tiempo. Las cinéticas oscilatorias han sido reportadas en la literatura en forma continua desde principio de los años setenta. Como ejemplo de estas reacciones se encuentra la célebre reacción de Belousov Zhabotinski la cual presenta cambios de color en una solución de ácido cítrico en agua, bromato como oxidante e iones Cerio como catalizador (Epstein y Pojman, 1998). La solución se vuelve incolora y nuevamente presenta cambios de color para iniciar un nuevo ciclo. Hoy en día existen nuevas publicaciones en torno a esta reacción.

Simultáneamente a estos hallazgos fue observada una reacción heterogénea oscilante por Wicke et al. (1972), durante la oxidación de CO sobre Pt. En 1973 Slinko et al. observaron la oxidación del hidrógeno en superficies de Níquel. Actualmente la investigación en torno a estos fenómenos se ha multiplicado e intensificado. La aplicación de técnicas modernas de análisis de superficies como STM (Scanning Tunneling Microscopy), LEED (Low – Energy Electron Diffraction), HREELS (High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy), UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy), y PEEM (Photo – Emission Electron Microscopy), han contribuido ampliamente al descubrimiento de fenómenos adicionales como histéresis, multiplicidad de estados, caos e incluso patrones espaciotemporales. Estas reacciones son ejemplos excelentes de autoorganización en sistemas lejos del equilibrio.

El estudio de las reacciones oscilantes cubre diversos tipos de catalizadores, intervalos de presión de  $10^{-9}$  mbar a atmosférica; las formas de los catalizadores metálicos empleados van de hojas, cintas ó tiras, alambres, películas vaporizadas, catalizadores soportados con  $\text{SiO}_2$  ó  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y partículas empotradas en matrices de zeolita. El crecimiento exponencial de los reportes sobre reacciones oscilantes, particularmente heterogéneas, ha demandado una clasificación de las mismas. Slinko y Jaeger (1994) mencionan que tal clasificación puede basarse en niveles de complejidad:

**-1er. Nivel.** Cúmulos de átomos que representan una superficie en interacción con una especie química para llevar a cabo reacciones elementales.

**-2do Nivel.** Una superficie plana que representa un cristal simple (ó monocristal) y puede considerarse como un arreglo de osciladores locales, además los elementos que conforman la superficie son diferentes debido a defectos, terrazas e impurezas que pueden estar presentes. Fenómenos como la difusión acoplada con las reacciones, pueden conducir a la propagación de frentes de reacción, espirales etc. Estos sistemas son distribuidos al presentar autoorganización en el tiempo y espacio.

**-3er Nivel.** Un policristal formado por diversos planos cristalinos más los fenómenos presentes en el segundo nivel.

**-4° Nivel.** Una pastilla, constituida por policristales soportados por un material inerte de gran área más los fenómenos presentes en el tercer nivel.

**-5° Nivel.** Un conjunto de pellets formando un lecho fijo. Mas los fenómenos presentes en el cuarto nivel.

**-6° Nivel.** Un reactor heterogéneo.

Paralelo a estos estudios experimentales, un buen número de modelos matemáticos han sido desarrollados, para describir las cinéticas a partir de pasos elementales. Éstos en conjunto definen un mecanismo de reacción de Langmuir – Hinshelwood formado por los siguientes pasos sobre la superficie catalítica: (1) Adsorción de los reactivos, (2) reacción de los mismos y (3) desorción de los productos generados. La solución a estos sistemas ha mostrado comportamiento oscilatorio; la respuesta obtenida se genera con un conjunto de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas. En la literatura estos modelos se conocen como campo medio, es decir se considera que las variables son homogéneas en el medio reactivo. Esta es una consideración fuerte, pues en realidad los fenómenos son espaciotemporales donde toman parte fenómenos de reacción - difusión y pueden modelarse mediante un sistema de PDE (Ecuaciones diferenciales Parciales) acoplado no lineal ó ERD (ecuaciones de reacción - difusión). Sin embargo las PDE's representan una aproximación pues experimentalmente se ha demostrado que la formación de estos patrones y frentes de reacción - difusión poseen una naturaleza estocástica. Esta dificultad puede resolverse si se emplean modelos probabilísticos del tipo Monte Carlo consistente en un arreglo de celdas y un conjunto de reglas dictadas por una cinética que permite el pronóstico del estado de una celda y en conjunto su concentración para un paso de tiempo discreto. De este modo se pueden mimetizar los fenómenos de reacción - difusión.

Es importante mencionar que la complejidad del modelo depende de la ubicación en la clasificación. Por ejemplo el estudio experimental de las oscilaciones sobre monocristales se lleva en condiciones cercanas al vacío (UHV, Ultra High Vacuum) y desde el punto de vista del modelado los fenómenos a este nivel son isotérmicos, así la solución de las ecuaciones se simplifica. Para las demás escalas existen desequilibrios térmicos y la solución es más difícil al introducir esta información a los modelos.

La simulación o resolver el modelo matemático sobre un intervalo de determinados parámetros seleccionados, son herramientas que permiten (Albano, 2000):

- Minimizar los consumos de reactivos y energía y optimizar el rendimiento de la reacción.
- Explorar intervalos de operación no permitidos por la física del proceso.
- Realizar una operación segura al sustituir el proceso real por un modelo matemático.
- Llevar a cabo operaciones atractivas económicamente.

Desde un punto de vista práctico el conocimiento de los mecanismos que provocan las oscilaciones es importante en el control de procesos y el diseño de reactores. En algunos casos la velocidad de reacción es mayor en condiciones oscilatorias que en estado estacionario

Sobre la base de los antecedentes anteriores el presente trabajo consiste en la simulación de la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  sobre superficies de platino. Esta reacción es motivo de estudio y está presente en el funcionamiento de un convertidor catalítico, por los esfuerzos para mejorar el medio ambiente.

El objetivo es generar patrones y oscilaciones mediante el uso de un modelo matemático modificando los diferentes parámetros que determinan su dinámica.

Este estudio se encuentra en el segundo nivel de clasificación de acuerdo al establecimiento de niveles de complejidad enunciados anteriormente, por tanto las presiones de operación deben ser de UHV y de esta forma la temperatura en el monocristal se mantiene constante. También se debe a que los reportes experimentales se encuentran en estas condiciones

Las consideraciones sobre el modelo a emplear, las características del mismo y su justificación son abordadas en el capítulo 2. El modelo seleccionado es el propuesto por Makkev y Niewenhuys (1998a). Hecho lo anterior, se lleva a cabo el estudio para las diversas modificaciones:

1. **Efecto del bloqueo de sitios activos.** Al tratar primeramente un sistema homogéneo se introduce una fracción  $\theta_d$ , físicamente hablando representa la fracción de espacios ocupada por una especie extraña a la reacción y los productos de la misma, de tal modo simula un veneno de catalizador pues esta fracción será modificada. (Capítulo III).
2. **Efecto de la difusión de una especie en una dirección.** El sistema inicial es de campo medio, no permite comportamientos espaciales. Sin embargo se modificarán las ODE's (Ecuaciones Diferenciales Ordinarias) para introducir el coeficiente de difusión de una especie, esto trae como consecuencia la conversión de una ecuación originalmente ordinaria a parcial. (Capítulo IV).
3. **Efecto de la difusión de una especie en dos direcciones.** Simplemente es la extensión del estudio anterior a las direcciones  $x, y$ . Ahora la difusión contempla los coeficientes  $D_x, D_y$ , y pueden estudiarse efectos anisotrópicos (Capítulo IV). Este es un tratamiento sencillo donde la difusión está modelada por la ley de Fick.

4. **Efecto de la difusión en dos direcciones para dos especies.** Inicialmente las especies se difunden independientemente de acuerdo a la ley de Fick. Este estudio contempla la solución de un sistema de 2 PDE's más 4 ODE's. Las especies a difundir en la superficie del catalizador son  $\theta_{NO}$  y  $\theta_H$  por ser los reactivos. Pero esta aproximación no fue suficiente para obtener los patrones de propagación de onda reportados experimentalmente. Por ello consideramos las difusiones acopladas. El efecto en la difusión por especies que bloquean la superficie catalítica (capítulo V) es indispensable para la obtención de los patrones señalados.

5. **Simulación de Monte Carlo (MC)** .El tratamiento de los primeros capítulos por ecuaciones diferenciales nos da una información macroscópica en términos de las concentraciones de las especies. Pero el método es limitado pues no considera el carácter estocástico de las fluctuaciones y correlaciones que emergen en los sistemas reales. En las simulaciones Monte Carlo estas limitaciones se superan pues se toma en cuenta de manera explícita los ambientes locales y las fluctuaciones estocásticas son inherentes al método. En estas simulaciones se implementan de manera computacional los mecanismos microscópicos previamente establecidos. Por ejemplo, la adsorción de un átomo o molécula se hace al azar. Si esta selección es favorable se procede a actualizar las fracciones para cada especie. Si el proceso no es posible se selecciona nuevamente otro átomo y un nuevo proceso (adsorción, desorción, reacción química, etc) hasta un límite de ciclos a realizar. De este modo mediante la selección de pasos elementales se simulará la reacción de interés  $NO + H_2$  sobre superficies de Pt (100). (Capítulo VI). Esta simulación complementa el estudio de la cinética de reacción - difusión.

Finalmente la gráfica siguiente muestra un resumen de los estudios realizados en esta tesis

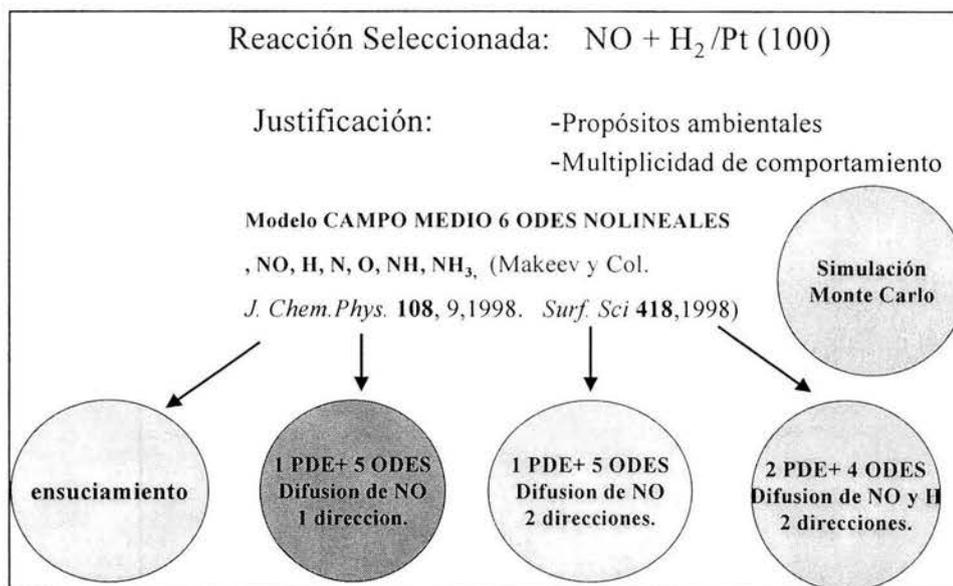


Fig. 1.1 Estudio secuencial de la reacción  $NO + H_2 / Pt(100)$ .

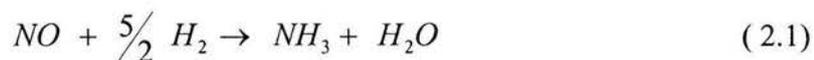


## Antecedentes.

### 2.1 Reacción de NO + H<sub>2</sub> sobre Pt(100).

La reducción catalítica del NO es objeto de muchos estudios debido a los esfuerzos para el mejoramiento de la calidad del aire. Los motores diesel, las plantas eléctricas y los hornos son las fuentes de emisión de NO y representan el 90% de los compuestos NO<sub>x</sub>. Los vehículos automotores cuentan con convertidores catalíticos para la reducción de emisiones contaminantes las cuales representan del 0.05 al 0.15% en volumen (Egelhoff Jr. 1982).

El Hidrógeno molecular y catalizadores como Ru, Rh, Pt y Pd son empleados para tal fin; sin embargo, cuando la reacción se lleva a temperatura ambiente se genera NH<sub>3</sub> de acuerdo a lo siguiente:



Otra alternativa bastante estudiada es llevar a cabo la siguiente reacción:



Desgraciadamente la reacción (2.2) se promueve menos si se compara con (2.1) a bajas temperaturas; Kobylinski (1974) determinó que el Pt y Pd son los materiales que aumentan la reducción del NO con H<sub>2</sub> en mayor magnitud.

Por otra parte los experimentos de la reducción de las especies (CO y NO) sobre superficies de Pt a presiones cercanas al vacío (10<sup>-6</sup>- 10<sup>-5</sup> mbar) han sido objeto de profundos estudios; particularmente Siera et al. (1991) reportaron el comportamiento de la producción del N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>. Además la disociación del NO es muy sensible a la estructura de la superficie pues sólo se presenta en la fase Pt (100).

El experimento mencionado por Siera et al. (1991), se llevó a cabo en un sistema consistente en una cámara de ultravacío equipado con espectroscopía electrónica de Auger, espectrómetro de masa cuadrupolar y difracción electrónica de baja energía. Un cristal de Pt previamente pulido y soldado a un termopar de Pt – Rh fue introducido en el sistema y a continuación los gases (NO y H<sub>2</sub> con pureza 99.99% y 99.995% respectivamente) fueron alimentados mediante válvulas. La cámara funciona como un reactor de flujo utilizando una bomba turbomolecular para dicho propósito y de este modo alimentar al espectrómetro. El ciclo de calentamiento se lleva en un intervalo de 460 – 600K, durante el calentamiento se forma un pico en la producción del N<sub>2</sub>. Este fenómeno reportado en reacciones como NO + CO se conoce como *explosión de la superficie*. También se reporta el efecto sobre la producción de N<sub>2</sub>, utilizando la relación de presiones ( $R_p = p_{NO} / p_{H_2}$ ) con valores de 1 a 0.3. Al disminuir la relación de presión ó el aumento de p<sub>H2</sub>, la formación de N<sub>2</sub> no sufre un gran cambio; sin embargo, la producción de NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O sí son afectadas. La primera es proporcional a R<sub>p</sub> y la segunda es inversamente proporcional. Aunque, el comportamiento oscilatorio es evidente para las tres especies formadas. Las posibles causas son auto catálisis y transformación de fase sobre la superficie de Pt(100). La primera es favorecida en el intervalo bajo de temperaturas y alta tasa de R<sub>p</sub>; la segunda, a intervalos mayores de temperatura y a una baja tasa de R<sub>p</sub>.

En la figura 2.1-I se observan los resultados originales de Siera et al. (1991) para la producción del N<sub>2</sub>, con el objetivo de compararlos con los resultados teóricos provenientes de la selección de un modelo.

En adición a lo mencionado, Cobden et al. (1992) realizaron unas series de experimentos con el equipo mencionado anteriormente. La relación p<sub>NO</sub> / p<sub>H2</sub> fue tomada en un intervalo de 2 a 0.1 aunque sólo se obtuvieron oscilaciones en el intervalo de 2 a 0.5. Los experimentos se establecieron a temperatura constante y se modificó p<sub>H2</sub>. De esta serie de experimentos, se generaron múltiples oscilaciones, de simples a caóticas; sin embargo, la relación de presiones se mantiene en un intervalo de 1.25-1.45. Desafortunadamente no fue posible obtener los valores exactos de las relaciones por lo poco sensible de los instrumentos, aunque las corridas experimentales muestran comportamientos oscilantes y en algunos casos caóticos como fue mencionado anteriormente. Las posibles explicaciones del fenómeno se inclinan a:

1. Transformación de fases. Existe una evidencia experimental que muestra un reacomodo de átomos en las superficies cristalinas debido a la adsorción de una determinada especie gaseosa si esta llega a un determinado porcentaje de cobertura; los cristales de Pt (100) y (110) muestran esta configuración cambiante (Ertl 1990).

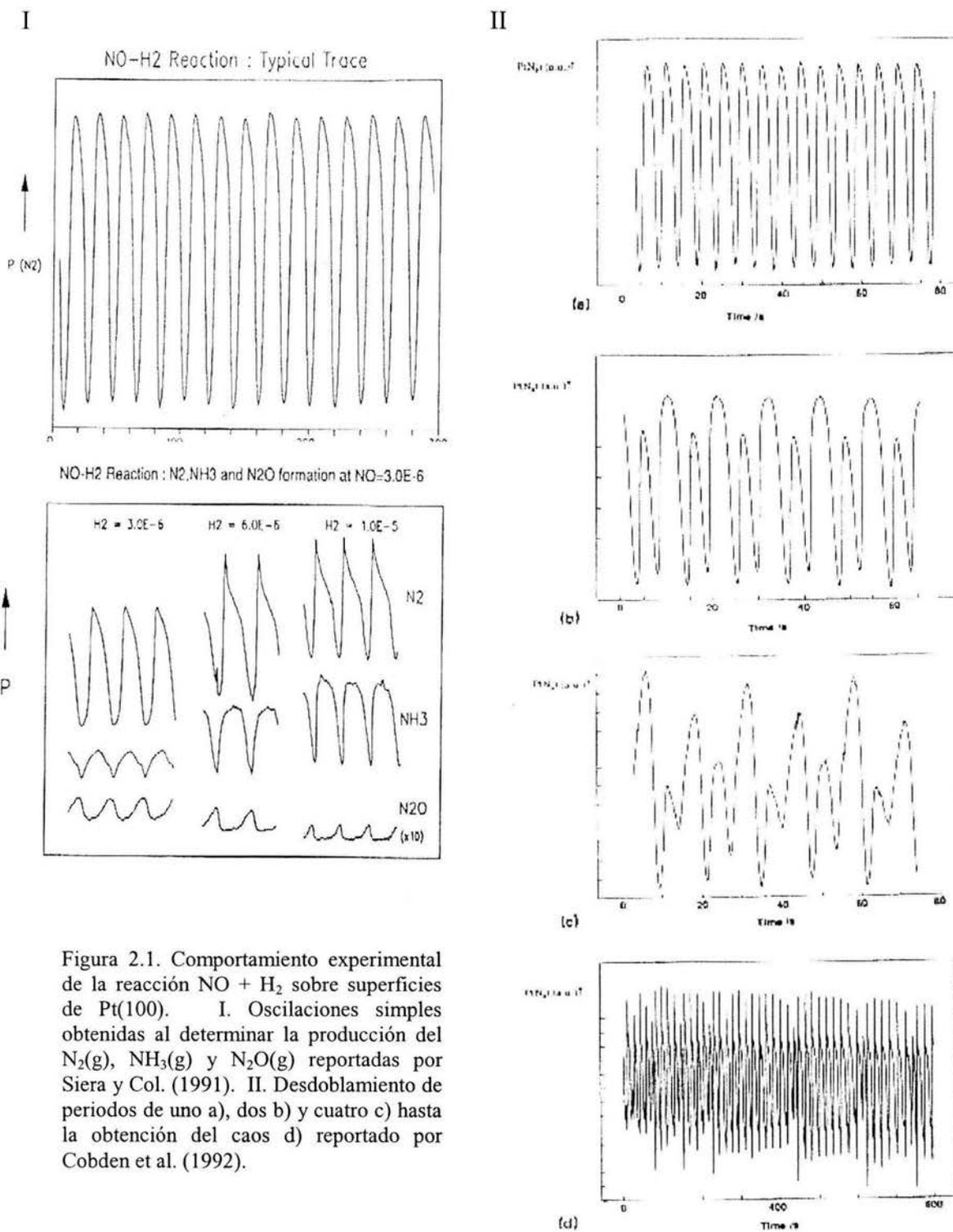


Figura 2.1. Comportamiento experimental de la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  sobre superficies de Pt(100). I. Oscilaciones simples obtenidas al determinar la producción del  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  y  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  reportadas por Siera y Col. (1991). II. Desdoblamiento de periodos de uno a), dos b) y cuatro c) hasta la obtención del caos d) reportado por Cobden et al. (1992).

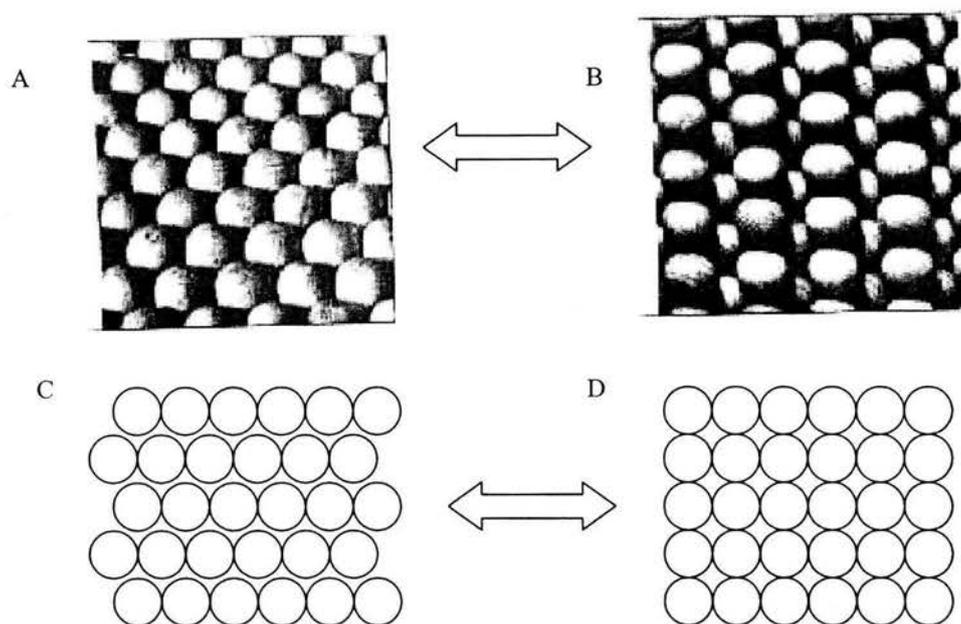
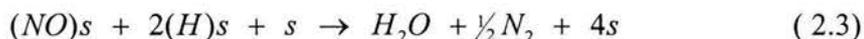


Fig. 2.2 Transformación de fases en la superficie de catalizador debido a efectos energéticos; la fase Pt(111) ó hex (Fig. A y C) al cubrirse con adsorbatos como CO, NO y H, sufren un reacomodo orientándose a Pt(100) ó 1x1 (Fig. B y D); si la concentración por diversos procesos disminuye, nuevamente la superficie se orientará hacia Pt(111). Esto se mantiene y se refleja en las oscilaciones (de Christmann K. ,1991).

2. **Fenómenos de autocatálisis.** Cuando una determinada especie química participa en un mecanismo, y el resultado neto del mecanismo de reacción muestra generación de esta misma especie al aumentar su concentración nos encontramos con un fenómeno de autocatálisis (Scott 1991). Un ejemplo se presenta en la siguiente reacción:



Si aumenta la adsorción de las especies automáticamente se generan más sitios vacíos que serán ocupados por las nuevas especies aumentando la reacción por sí misma.

3. **Facetado.** Es la aparición de pequeños relieves ó micro facetas en la superficie del catalizador, los patrones de difracción reflejan la aparición de pequeñas terrazas separadas por otras zonas de orientación diferente. Este fenómeno, a diferencia de la transición de fases se presenta en condiciones de reacción y afecta directamente la actividad catalítica (Imbihl y Ertl 1995).

Si se compara la reacción  $NO + H_2$  con alguna similar como  $NO + CO$ , la primera muestra un mecanismo muy complejo y bajo ciertas condiciones puede favorecerse la generación de los siguientes productos:



El esquema de reacción anterior permite concluir la selectividad de la reacción (2.4) para presiones altas de  $\text{H}_2$ ; para presiones bajas se favorece la producción de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

Estados oscilatorios permanentes se estudiaron por parte de Madden e Imbihl (1991). Slinko et al. (1992) además reportan formación de pequeñas cantidades de  $\text{N}_2\text{O}$ . Los experimentos se llevaron a cabo por LEED in situ. La producción de  $\text{N}_2$  se asocia a cambios en la función trabajo y a la intensidad de zonas hex y 1x1 respectivamente. A presión constante se generaron diagramas de histéresis para ciclos de temperatura y la observación del pico característico asociado a la explosión de la superficie es perfectamente clara. Sin embargo este fenómeno ocurre en la fase 1x1 sin transición de fase. Se reportó también una disminución en la función trabajo de 400 mV asociada a la formación de  $\text{NH}_3$  y  $\text{NH}_x$  ( $x = 1,2$ ) sobre la superficie.

Alrededor de 500K es notable la intensidad de la estructura hexagonal y la producción de  $\text{N}_2$ , ambas en aumento. Lo anterior se asocia a la transformación de fase y la aparición de defectos originados por la misma transición; se estima que el 15% de la superficie será necesario para causar imperfecciones en estas condiciones que facilitan la disociación y por lo tanto el aumento mencionado de  $\text{N}_2$ . A mayores temperaturas (746K) se observó un recocido de la superficie y la aparición de una fase hexagonal bien ordenada y libre de defectos donde la disociación del NO, no es factible.

El ciclo de calentamiento se repite con una temperatura límite de 550K en lugar de 746K. Las principales diferencias ocurren en la rama de enfriamiento del ciclo, donde este último (550K) posee un mayor nivel de producción de  $\text{N}_2$  atribuido a los defectos estructurales estables en un intervalo de temperatura de 433- 510 K. Lo anterior favorece a la disociación del NO relacionado directamente con el aumento de  $\text{N}_2$ . De este modo, la influencia de la transición de fases afecta la actividad y selectividad del proceso.

Las determinaciones con LEED no revelan variaciones en las intensidades de las fases 1x1 y hexagonal durante las oscilaciones, aunque posiblemente el rayo de electrones de LEED afecte la detección de oscilaciones estructurales, los resultados mostraron que la transición de fases no es la fuerza impulsora para mantener el sistema en oscilación. Donde se detecta la explosión de la superficie, una alta sensibilidad en la velocidad de reacción para pequeños cambios del NO adsorbido (NOs) permite concluir que el comportamiento autocatalítico es importante para la aparición del intervalo oscilante de la reacción. La misma conclusión se sugiere para el uso de superficies de Rh en lugar de Pt(100) en condiciones de alto vacío (UHV); aunque las oscilaciones mostraron valores mayores de presión de  $\text{H}_2$ , aunque el intervalo de temperaturas es menor. La disociación de NO es observada pero los enlaces con la superficie de Rh son más fuertes al grado que algunos planos cristalinos de este metal presentan inhibición de la superficie por auto envenenamiento con nitrógeno monoatómico adsorbido ( $\text{N}_s$ ).

Rausemberger et al. (1996 y 1998) han realizado una investigación profunda sobre la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2/\text{Pt}(100)$  utilizando las técnicas PEEM, MEM (Mirror Electron Microscopy) y LEEM (Low Energy Electron Microscopy) en combinación con (LEED). De esta forma se clasificó el comportamiento en tres intervalos de temperatura y dos de presión (Fig. 2.4).

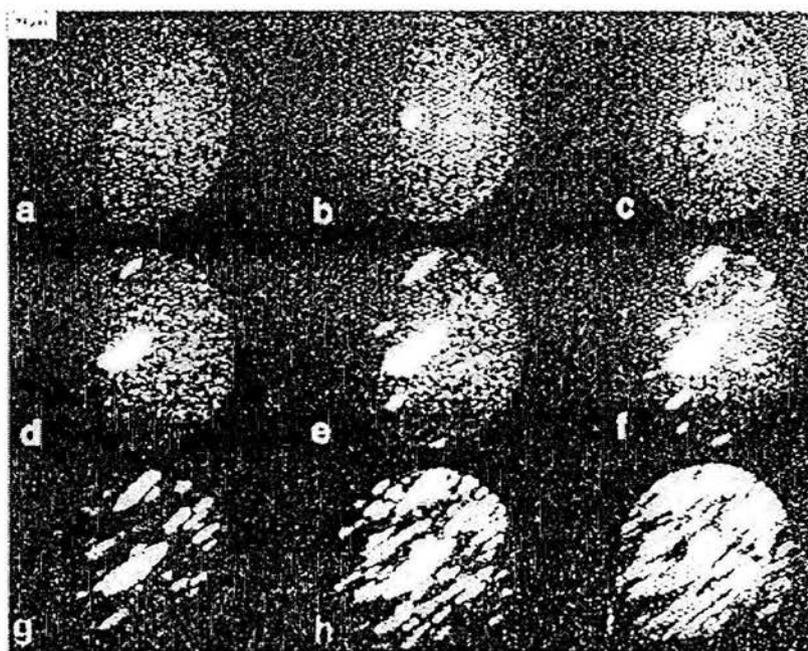
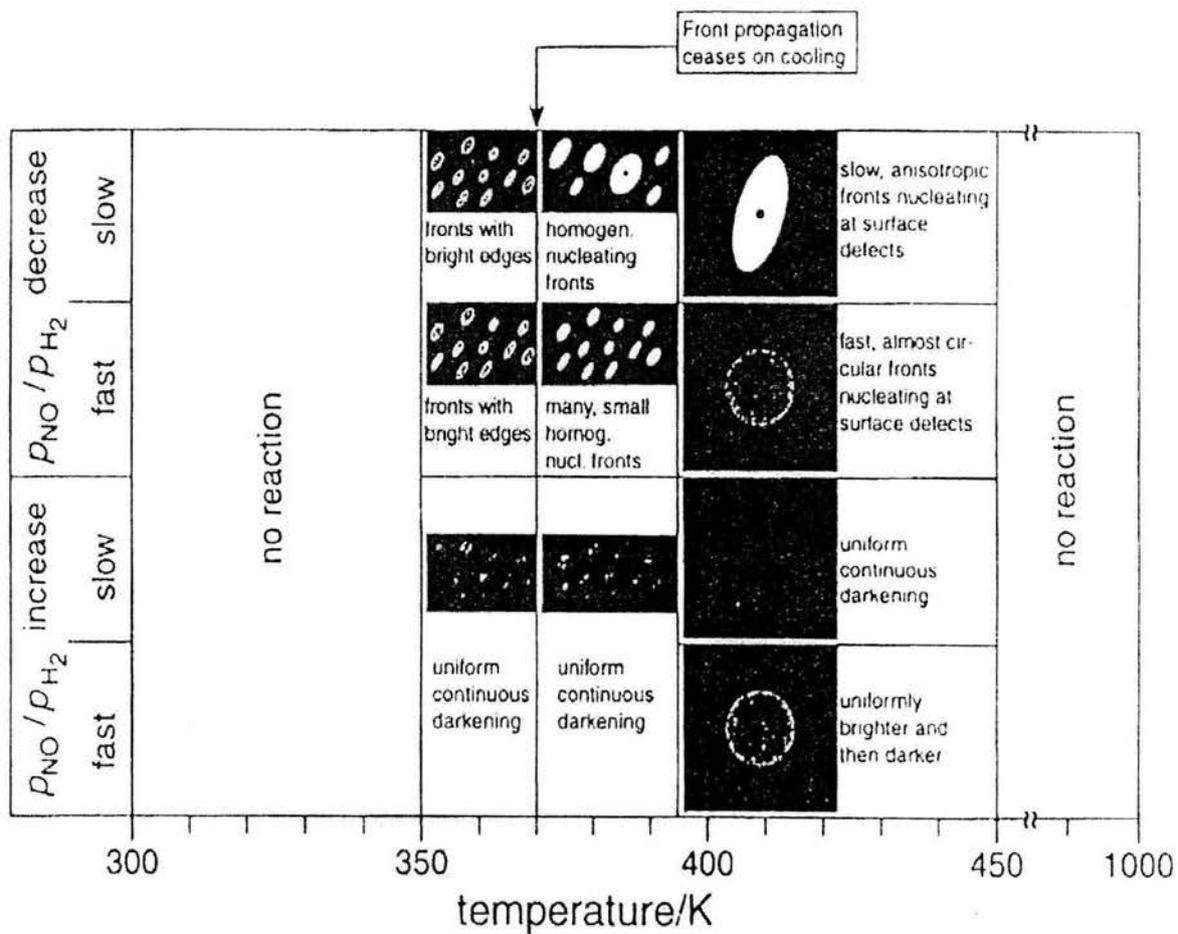


Figura 2.3. Observaciones experimentales reportadas por Rausemberger y Col (1996 y 1998). Instantáneas obtenidas con PEEM, mostrando la evolución de los FRD's. Los centros de nucleación son inicialmente los defectos, a partir de la fotografía d). Aparecen muchos sitios de nucleación en zonas libres de defectos y se desarrollan diversos patrones.

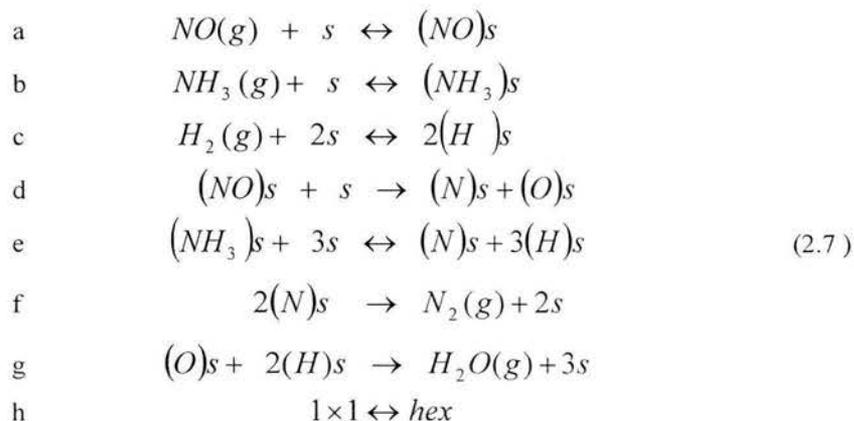
En estos intervalos resalta el comportamiento de patrones generados. Los defectos son los centros de nucleación para la formación de elipses (Fig. 2.3c, d y e). El grupo de Makkev (1998a y b) asocia las oscilaciones al comportamiento no lineal en la superficie cubierta por las interacciones de las diversas especies presentes (ver tabla 2.1 para comparaciones de los mismos). Zhdanov (2002) por su parte menciona que la discusión sobre esta reacción todavía no es concluyente y mantiene la investigación en los campos de la simulación Monte Carlo (MC). Nosotros hemos intentado reproducir estos patrones elípticos a través del modelo, considerando también la difusión no Fickiana de las especies y que es el objeto de estudio del capítulo 5.



2.4. Carta experimental de la formación de patrones en el sistema  $\text{NO} + \text{H}_2$  en función de intervalos de temperatura y cambios de presión lentos y rápidos Rausemberger et al. (1996).

## 2.2 Modelos propuestos.

Hasta el momento se conocen tres modelos propuestos por S. J. Lombardo et al. (1993), Gruyters et al. (1996) y A.G. Makeev (1998a y b). S.J. Lombardo presenta el siguiente modelo:



La ec. (a) representa la adsorción-desorción de NO, (b) la adsorción-desorción de amoníaco. La adsorción de H necesita de dos sitios vacíos, ec. (c). La disociación reversible de NO y NH<sub>3</sub>, está representada en las ecs. (d) y (e). La producción de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y transformación de fase reversible de Pt(100) (ó 1X1) a Pt(111) (quasihexagonal ó HEX) por las ecs. (f,g,h). Nótese que sólo el NO se adsorbe en ambas fases.

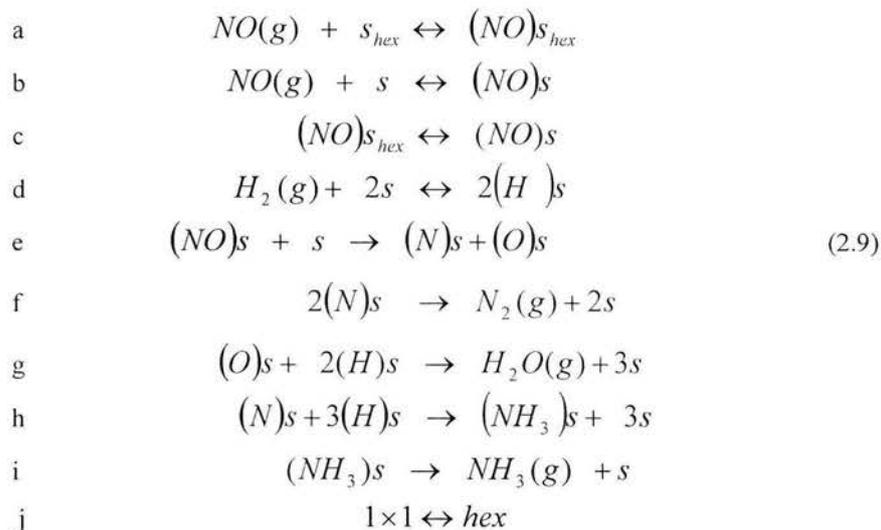
Como es de observarse este es un modelo general utilizado para NO+NH<sub>3</sub> y NO+H<sub>2</sub>; ambos presentan semejanzas fuertes. La adsorción de NO en la fase hex. es esencial para la reconstrucción de las fases, presentando 7 ecuaciones diferenciales a resolver. Los resultados que arroja el modelo presentan semejanzas cualitativas con los valores experimentales. Por ejemplo, predice oscilaciones en un intervalo de 407-416 K (periodo de oscilación 180-275s) comparado con el experimental de 435-445 K (periodo de oscilación medido 30-400s). La cobertura se mantuvo en 0.5 para permitir oscilaciones y a mayores valores no fue posible la obtención de éstas. El modelo no presenta oscilaciones múltiples

También se observa en los pasos elementales la falta de la desorción del NH<sub>3</sub> y NO, además no se toma en cuenta la formación de islas al adsorberse las especies lo que implicaría interacciones repulsivas y atractivas.

Gruyters et al. (1996) han realizado estudios sobre la transformación de fases basándose en una dependencia fuertemente no lineal. Establecieron que la velocidad de crecimiento de las islas en fase (1x1) depende de la cobertura local del adsorbato en la fase hex y plantearon la siguiente ecuación

$$\frac{d\theta_{1 \times 1}}{dt} = k_{ad} (\theta_{ad}^{hex})^n \tag{2.8}$$

Los trabajos del grupo de Gruyters mostraron la ecuación anterior como paso decisivo para el comportamiento oscilatorio para reacciones como  $CO + O_2$  y  $CO + NO$  a altas temperaturas. Con este antecedente, decidieron aplicar la ley de potencia a las islas de NO adsorbidas en la fase (1x1) y los siguientes pasos elementales para la reacción:  $NO + H_2$



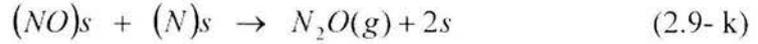
Los pasos (2.9-c,i) son característicos de este sistema, diferenciando claramente las fases que participan. Además a diferencia del modelo de Lombardo (1993) no se presenta la adsorción de  $NH_3$  y de hecho al modelarse la reducción de NO con  $H_2$  desaparece este término (2.7 - b) en el modelo de Lombardo. El sistema a resolver por tanto consta de 7 ecuaciones diferenciales, resolviendo  $\theta_{1 \times 1}$  y  $\theta_{hex}$  respectivamente, puesto que la suma de estas fracciones da la unidad.

Los pasos que no presentan subíndices se encuentran en la fase (1x1), apareciendo el subíndice hex solamente en la adsorción del NO, el paso más apreciable en esta fase.

Los resultados obtenidos por el grupo de Gruyters (1996) reproducen el comportamiento oscilatorio bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Como ejemplo, para las condiciones  $T=437K$ ,  $p_{NO}=1.1 \times 10^{-6}$  mbar y  $p_{H_2}=2.0 \times 10^{-5}$  mbar, se obtuvieron periodos de oscilación de 29 segundos; Si se compara con lo experimental ( $T=438K$ ,  $p_{NO}=1.1 \times 10^{-6}$  mbar. y  $p_{H_2}=7.6 \times 10^{-6}$  mbar.  $t_{osc}=44$  segundos) observamos que existe correspondencia para una comparación. Aunque la presión del hidrógeno del modelo es de 3 a 7 veces más alta que la presión experimental.

No obstante las anteriores diferencias, los diagramas de bifurcación mostraron histéresis asociada al incremento y decremento de  $\theta_{1 \times 1}$  entre 0.37 y 0.53 (alta reactividad) comparada con  $\theta_{hex}$  (baja reactividad) lo que forma las ramas del diagrama.

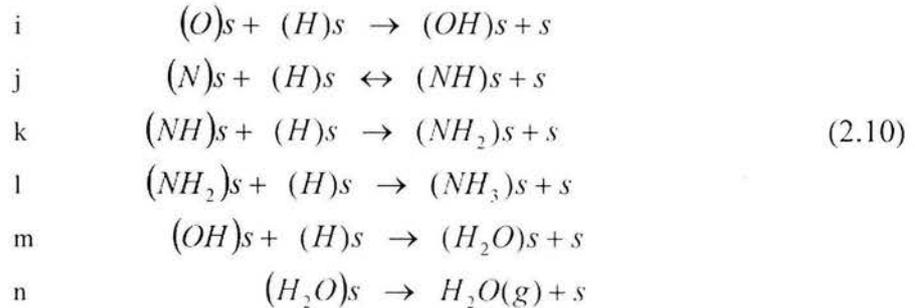
La modificación del modelo de Gruyters (1996), elaborada por Walker (1997) fue la introducción del siguiente paso elemental aumentado al mecanismo (2.9) anteriormente propuesto:



La inclusión de este paso afectó al modelo en menor grado ( $T=434K$ ,  $p_{NO}=1.1 \times 10^{-6}$  mbar. Y  $p_{H_2}= 2.0 \times 10^{-5}$  mbar.  $t_{osc}= 37$  segundos), así que se intentó explicar las diferencias en torno a la modificación de  $n$  en la ec. 2.8; la potencia relacionada con la transformación de fases. Las oscilaciones se presentan en un intervalo de  $4.08 \leq n < 5.0$ . Finalmente, el aumento de temperatura disminuye considerablemente los periodos oscilatorios.

En conclusión, los dos modelos anteriores son capaces de reproducir oscilaciones simples no múltiples.

Makkev en colaboración con Nieuwenhuys (1998a) desarrollaron el modelo más reciente y a la vez más completo, además puede generar comportamientos caóticos. El fundamento del modelo se basa en la autocatálisis de la descomposición de NO con sitios vacantes como la principal causa de oscilación del sistema. El modelo no considera la transición de fases y, de hecho, estudios experimentales han demostrado oscilaciones sin necesidad de observar dicha transición. El modelo presenta pasos similares a Lombardo (1993) (2.7 - g y h no aparecen; el paso b y d se encuentra invertidos) y los adicionales son los siguientes:



Lo importante de los pasos anteriores es la formación de  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$  a través de los intermediarios  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $OH$ .

La otra importante propiedad es la cobertura, la cual depende de la energía de activación presente en la desorción de NO. Estas contribuciones no lineales representan las interacciones laterales  $\epsilon_{\alpha p}$ . Si en algún sitio de la malla el paso elemental  $\alpha$  acontece, entonces cada vecino más cercano,  $p$ , disminuye la energía de activación en un valor  $\epsilon_{\alpha p}$ . Lo anterior se refleja en un factor  $I_\alpha$  que es la interacción lateral en los pasos elementales del mecanismo para los cristales de catalizador considerados bien mezclados:

$$I_\alpha = \left[ \theta^* + \sum_{p=1}^6 \theta_p \exp(\epsilon_{\alpha p} / RT) \right]^{m_\alpha} \quad (2.11)$$

Donde:  $\theta^*$  es la cobertura de los sitios vacíos;  $m_\alpha$  es el número de vecinos cercanos (4 ó 6),  $p$  son las especies  $p = NO, H, N, O, NH$  y  $NH_3$  (1... 6). Si la velocidad del paso elemental no depende de interacciones laterales  $\varepsilon_{\alpha p}=0$ ,  $I_\alpha=1$  y  $r_\alpha$  se calcula de forma habitual. La obtención de estas interacciones se llevó a cabo por el ajuste de estos parámetros con experimentos de reacción a temperatura programada (TPR) y adsorción a temperatura programada (TPD) para los pasos elementales que conforman el mecanismo.

La siguiente tabla nos da un resumen de los modelos analizados anteriormente.

**Tabla 2.1. Pasos elementales asociados a los diversos modelos para la reacción NO + H<sub>2</sub> Pt(100) y algunas características importantes.**

Pasos elementales	Lombardo	Gruyters	Makkev	Makkev extendido
NO + S → NO <sub>S</sub>	√	√	√	√
NO <sub>S</sub> → NO + S	√	√	√	√
H <sub>2</sub> + 2S → 2H <sub>S</sub>	√	√	√	√
2H <sub>S</sub> → H <sub>2</sub> + 2S	√	√	√	√
NO <sub>S</sub> + S → N <sub>S</sub> + O <sub>S</sub>	√	√	√	√
N <sub>S</sub> + O <sub>S</sub> → NO <sub>S</sub> + S			√ C	√ C
2N <sub>S</sub> → N <sub>2</sub> + 2S	√	√	√	√
O <sub>S</sub> + H <sub>S</sub> → OH <sub>S</sub> + S			√	√
OH <sub>S</sub> + H <sub>S</sub> → (H <sub>2</sub> O) <sub>S</sub> + S	√	√	√	√
(H <sub>2</sub> O) <sub>S</sub> → H <sub>2</sub> O + S			√	√
O <sub>S</sub> + 2H <sub>S</sub> → H <sub>2</sub> O + 3S	√	√		
N <sub>S</sub> + H <sub>S</sub> → (NH) <sub>S</sub> + S			√	√
(NH) <sub>S</sub> + S → N <sub>S</sub> + H <sub>S</sub>			√	√
(NH) <sub>S</sub> + H <sub>S</sub> → (NH <sub>2</sub> ) <sub>S</sub> + S			√	√
(NH <sub>2</sub> ) <sub>S</sub> + H <sub>S</sub> → (NH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub> + S			√	√
N <sub>S</sub> + 3H <sub>S</sub> → (NH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub> + S	√	√		
(NH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub> + 3S → N <sub>S</sub> + 3H <sub>S</sub>	√			
(NH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub> → NH <sub>3</sub> + S	√	√	√	√
NH <sub>3</sub> + S → (NH <sub>3</sub> ) <sub>S</sub>	√			
NO + S <sub>HEX</sub> → NO <sub>SHEX</sub>		√		√
NO <sub>SHEX</sub> → NO + S <sub>HEX</sub>		√		√
NO <sub>S</sub> → NO <sub>SHEX</sub>		√		
NO <sub>SHEX</sub> → NO <sub>S</sub>		√		
S ↔ S <sub>HEX</sub>	√ C	√ C		√ C
<b>Número de ODE's</b>	7	7	6	8
<b>Rango de oscilación</b> 430-500 transiciones de fase. Cobden et al. (1992)	407-416 K	437-455 K	434-460 K	434-459 K
<b>Mecanismo de oscilación</b>	Transf. de fases	Transf. de fases	Autocatalisis	Ambos
<b>Periodos obtenidos</b> Multiperiodo Cobden et al. (1992)	simple	simple	múltiple	múltiple
<b>Nomenclatura:</b> √ significa que el modelo considera dicho paso; C se refiere al paso que origina las oscilaciones				

El ajuste con los datos experimentales es incuestionable. Para valores de  $T=434\text{K}$ ,  $p_{\text{NO}}=1.1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . y  $p_{\text{H}_2}= 7.6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ , se obtuvieron periodos de oscilación de 42 segundos; Comparado con los valores experimentales ( $T=438\text{K}$ ,  $p_{\text{NO}}=1.1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . y  $p_{\text{H}_2}= 7.6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ .  $t_{\text{osc}}= 44$  segundos), se ve que los resultados son muy satisfactorios. Con respecto al diagrama de bifurcación, se muestran comportamientos oscilatorios que aparecen y desaparecen en una bifurcación de Hopf subcrítica (veáse apéndice A). Los datos experimentales son cotejados mostrando mayor diferencia a temperaturas bajas del intervalo (429K – 431K)



## Simulación del modelo homogéneo.

En este capítulo haremos un estudio detallado de la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$  tomando como base el modelo desarrollado por Makkev y Niewenhuys (1998). Del mecanismo observado en la tabla 2.1 podemos escribir las ecuaciones cinéticas:

$$\frac{d\theta_{\text{NO}}}{dt} = p_{\text{NO}} S_{\text{NO}} k_1 \theta^* - k_3 \theta_{\text{NO}} I_3 - k_6 \theta_{\text{NO}} \theta^* I_6 + k_7 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{O}} \quad (3.1)$$

$$\frac{d\theta_{\text{H}}}{dt} = 2p_{\text{H}_2} S_{\text{H}_2} k_2 (\theta^*)^2 - 2k_4 (\theta_{\text{H}})^2 I_4 - 2k_8 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{H}} - k_9 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{H}} + k_{10} \theta_{\text{NH}} \theta^* - 2k_{11} \theta_{\text{NH}} \theta_{\text{H}} \quad (3.2)$$

$$\frac{d\theta_{\text{N}}}{dt} = k_6 \theta_{\text{NO}} \theta^* I_6 + 2k_5 (\theta_{\text{N}})^2 I_5 - k_7 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{O}} - k_9 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{H}} + k_{10} \theta_{\text{NH}} \theta^* \quad (3.3)$$

$$\frac{d\theta_{\text{O}}}{dt} = k_6 \theta_{\text{NO}} \theta^* I_6 - k_7 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{O}} - k_8 \theta_{\text{O}} \theta_{\text{H}} \quad (3.4)$$

$$\frac{d\theta_{\text{NH}}}{dt} = k_9 \theta_{\text{N}} \theta_{\text{H}} - k_{10} \theta_{\text{NH}} \theta^* - k_{11} \theta_{\text{NH}} \theta_{\text{H}} \quad (3.5)$$

$$\frac{d\theta_{\text{NH}_3}}{dt} = k_{11} \theta_{\text{NH}} \theta_{\text{H}} - k_{12} \theta_{\text{NH}_3} \quad (3.6)$$

Bajo las siguientes definiciones:

$$\theta^* = 1 - \theta_{\text{NO}_3} - \theta_{\text{H}_3} - \theta_{\text{N}_3} - \theta_{\text{O}_3} - \theta_{\text{NH}} - \theta_{\text{NH}_3} \quad (3.7)$$

$$I_\alpha = \left\{ \theta^* + \sum_{p=1}^6 \theta_p \exp \left[ \frac{\epsilon_{\text{ap}}}{RT} \right] \right\}^{\text{max}} \quad \alpha = 3, \dots, 6 \quad (3.8)$$

$S_{\text{NO}}$  y  $S_{\text{H}_2}$  son los coeficientes de adherencia de las especies gaseosas;  $p_{\text{NO}}$  y  $p_{\text{H}_2}$  son las presiones de los componentes respectivamente. El modelo no contempla transición de fase y se mantiene en Pt (100) (ó 1x1); las constantes de velocidad de reacción  $k_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, 12$ ) son función de Arrhenius y cada sumando del sistema formado por 3.1-3.6 representa un paso de velocidad elemental  $R_\alpha$ . Los factores  $I_\alpha$  determinan la influencia de las

interacciones laterales sobre una velocidad elemental y son función de una disminución de la energía de activación  $\varepsilon_{\alpha p}$  si el paso elemental  $\alpha$  procede. Como es observable, este factor  $I_{\alpha}$  es altamente no lineal de modo que el sistema anterior es stiff (ó riguroso, pero es costumbre utilizar la terminología en inglés), lo que significa que las variables dependientes cambian a diversas magnitudes y que la integración con un tamaño de paso inadecuado interrumpirá el cálculo, por presentarse un error apreciable. Los valores de los parámetros para llevar a cabo las simulaciones con el modelo se encuentran en las tablas 3.1 y 3.2, respectivamente. Los métodos que permiten resolver sistemas stiff son Euler hacia atrás y el algoritmo de Gear (1971). Para más detalles véase el Apéndice B. Entre el software disponible para resolver el sistema se encuentra Vissim (Visual Simulator) y las rutinas del IMSL (International Mathematical and Statistical Libraries) disponibles en los paquetes de Fortran visual.

**Tabla 3.1.** Parámetros cinéticos para el modelo de Makkev - Niewenhuys (1998a, b\*).

paso $\alpha$	$v_{\alpha}$ ( $s^{-1}$ )	$E_{\alpha}$ (kJ/mol)
1	$2.14 \times 10^5$ (mbar); $S_{NO}=0.9$	0
2	$8.28 \times 10^5$ (mbar); $S_{H_2}=0.2$	0
3	$1.7 \times 10^{15}$	154.81
4	$10^{12}$	104.60
5	$10^{13}$	100.42
6	$2 \times 10^{15}$	117.15
7	$2 \times 10^{15}$	96.23
8	$10^{13}$	54.4
9	$10^9$	62.76
10	$10^{13}$	121.34
11	$10^9$	74.06
12	$10^9$	79.50
16*	$2.14 \times 10^5$ (mbar); $S_{NO}=0.9$	0
17*	$10^{13}$	104.60
18*	$2.5 \times 10^4$	33.47
19*	$2.5 \times 10^{11}$	104.60

**Tabla 3.2.** Parámetros de cobertura crítica\* para el modelo de Makkev - Niewenhuys (1998b).

$\theta_{def}$	0.01
$\theta_g$	0.4
$\theta_N^{crit}$	0.4;0.25
$\theta_O^{crit}$	0.4;0.25
$\theta_H^{crit}$	0.25
$\theta_{NH}^{crit}$	0.25
$\theta_{NO}^{crit}$	0.25

\* Parámetros adimensionales.

**Tabla 3.3.** Parámetros de interacciones laterales para el modelo de Makkev - Niewenhuys (1998 a y b).

Paso $\alpha$	$\epsilon_{NO}^*$	$\epsilon_H^*$	$\epsilon_N^*$	$\epsilon_O^*$	$\epsilon_{NH}^*$	$\epsilon_{NH_3}^*$	$m\alpha$
3	7.53	0	0	3.35	0	0	4
4	6.28	0	0	0	6.28	0	6
5	6.28	0	1.26	7.53	0	0	6
6	-8.37	-4.18	0	-8.37	-8.37	-8.37	6

\* Interacciones en (kJ/mol).

### 3.1 Explosión de la superficie.

Con la información proporcionada primeramente se llevó a cabo una simulación para comparar la llamada explosión de la superficie, esto es, la aparición de un pico estrecho que indica la generación de productos de la reacción debido a la manifestación de la autocatálisis ó disociación del NO a temperaturas cercanas a 400K. Primeramente consideramos cuatro especies adsorbidas, (NO, H, N, O) y el sistema anterior queda de la siguiente forma:

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_3\theta_{NO}I_3 - k_6\theta_{NO}\theta_*I_6 + k_7\theta_N\theta_O \quad (3.1a)$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = -2k_4(\theta_H)^2I_4 - 2k_8\theta_O\theta_H \quad (3.2a)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_6\theta_{NO}\theta_*I_6 - 2k_5(\theta_N)^2I_5 - k_7\theta_N\theta_O \quad (3.3a)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_6\theta_{NO}\theta_*I_6 - k_7\theta_N\theta_O - 2k_8\theta_O\theta_H \quad (3.4a)$$

$$\theta_* = 1 - \theta_{NO_3} - \theta_{H_3} - \theta_{N_3} - \theta_{O_3} \quad (3.7a)$$

$$I_\alpha = \left\{ \theta_* + \sum_{p=1}^4 \theta_p \exp \left[ \frac{\epsilon_{\alpha p}}{RT} \right] \right\}^{m\alpha} \quad \alpha = 3, \dots, 4 \quad (3.8a)$$

Como es de notarse sólo se involucra la adsorción del NO y H respectivamente ( $k_3$  y  $k_4$ ), la producción de  $N_2$  ( $k_5$ ) a partir de los  $N_s$  disociados provenientes del paso autocatalítico ( $k_6$ ) donde también se disocia  $O_s$ . La disociación compite con su paso inverso ó regeneración del  $NO_s$  ( $k_7$ ) y la formación de agua ( $k_8$ ). En primer lugar consideramos la

descomposición térmica de una monocapa de NO, sin presencia de H; de este modo, la ecuación (3.2a) desaparece. El sistema es resuelto introduciendo una función rampa de calentamiento de 2K/s. Todo lo anterior se codificó en VisSim bajo las siguientes condiciones iniciales:  $t=0$ ,  $\theta_{NO}=0.25$  mL,  $\theta_N = 0$  mL,  $\theta_O = 0$  mL y  $T= 350$ K. La Fig. 3.1 muestra la simulación de la desorción de NO conocido también como espectro TPD (thermal programmed desorption). Las coberturas de las especies participantes ( $\theta_{NO}$ ,  $\theta_N$  y  $\theta_O$ ) también son mostradas. El espectro TPD tiene un pico en  $T \approx 450$  K y es consistente con los resultados experimentales mostrados por Fink et al. (1991).

En segundo lugar vamos a considerar la explosión de la superficie, este es un fenómeno atribuido a la alta disociación del NO a temperaturas mayores a 400 K. El  $N_S$  existente en la superficie se aglomera en dos moléculas para desprenderse de la superficie como  $N_2$ . Para realizar las simulaciones se consideran las 4 ODE's (3.1a-3.4a) para incluir la coadsorción de  $N_S$  y  $H_S$  ( $k_4$ ), también se considera la formación de  $H_2O$  ( $k_8$ ).

Los valores iniciales para  $\theta_{NO}$ ,  $\theta_N$  y  $\theta_O$  son 0.2, 0 y 0 (en monocapa) respectivamente, el valor inicial para  $\theta_H$  es de 0, 0.15 y 0.5, los demás valores de cobertura son los enunciados previamente. Se utilizó también una rampa de calentamiento de 17K/s. Los resultados se muestran en la Fig. 3.2.

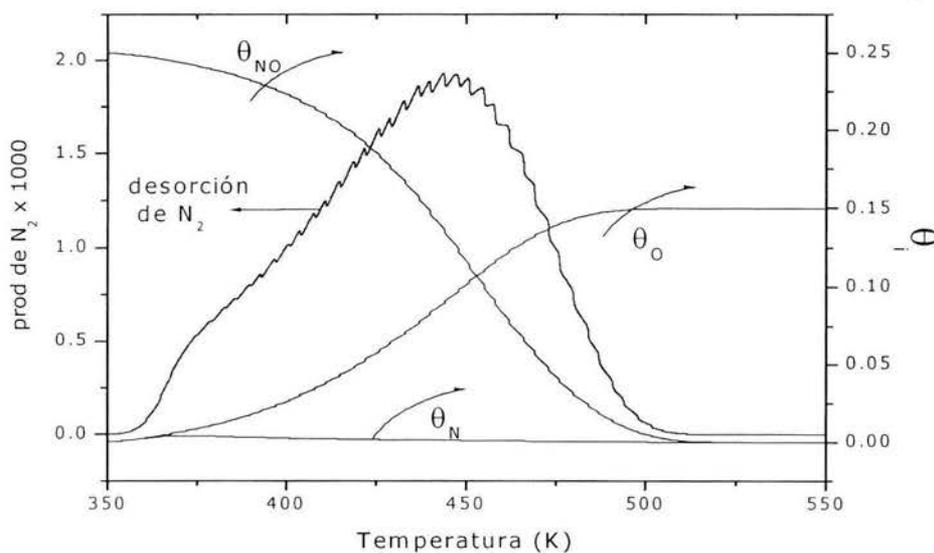


Fig. 3.1 Obtención de la explosión de la superficie para la reacción  $NO+H_2 / Pt(100)$ , los resultados son similares a los reportados por Makkev y Niewenhuyts

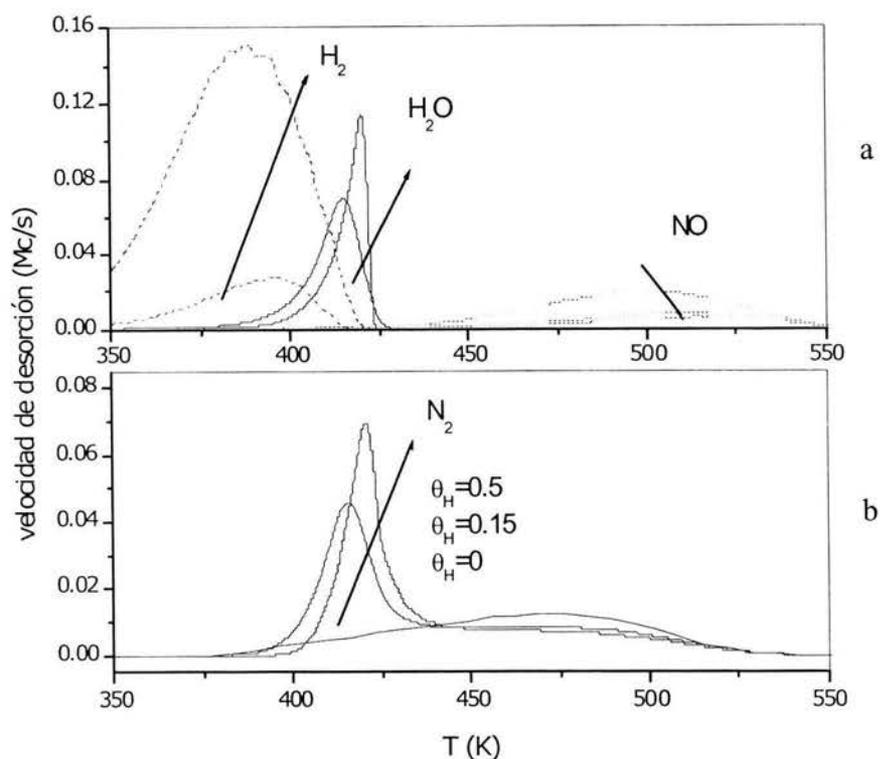


Fig. 3.2 Obtención de la llamada explosión de la superficie. a) TPR para la desorción del H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y NO como función de la cobertura inicial de H. b) TPR para la desorción del N<sub>2</sub>. Las flechas indican la dirección del comportamiento con respecto al aumento de  $\theta_H(t=0)$ .

En el comportamiento observado en la Fig. 3.2a, a temperaturas entre 350 y 400K, la alta desorción de H impide la formación de N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O aunque la adsorción del NO sea alta. Pero en el intervalo entre 400 y 425 K se observa una disminución de la desorción de H y es visible el aumento de la producción de H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub> existiendo un pico pronunciado entre 410 y 425 K. Además, este comportamiento coincide con la baja desorción de H y NO. La explicación es que bajo estas condiciones, la superficie catalítica se encuentra saturada de especies y al reaccionar, favorecen la producción mostrada en los picos presentes en las Figs. 3.2a y 3.2b respectivamente.

A temperaturas mayores a 450 aumenta la desorción del NO, y no existe formación de H<sub>2</sub>O ni de N<sub>2</sub>. En estas condiciones la adsorción del H en la superficie de Pt(100) aumenta sin embargo no reacciona pues el NO se separó de la superficie.

Finalmente mencionamos que los trabajos experimentales establecidos por Slinko et al. (1992) y Lombardo et al. (1992) son consistentes con las simulaciones realizadas en el presente trabajo, principalmente en la desorción de N<sub>2</sub>.

## 3.2 Oscilaciones Cinéticas y Caos.

En esta parte consideramos la solución del conjunto completo de las ecuaciones (3.1 –3.8) con el fin de analizar el comportamiento cinético periódico, variando el parámetro de control  $R_p = p_{H_2}/p_{NO}$ . Las condiciones iniciales se encuentran en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Condiciones iniciales para el modelo de Makkev - Niewenhuys (1998b).

$\theta_{NO}(0)$	0.45
$\theta_H(0)$	0.05
$\theta_N(0)$	0
$\theta_O(0)$	0
$\theta_{NH}(0)$	0.15
$\theta_{NH}(0)$	0

Los resultados obtenidos en las simulaciones se muestran en la figura 3.3. Los espectros de Fourier fueron obtenidos también dadas las mismas condiciones y se reportan en la gráfica 3.4. En estas gráficas son evidentes las señales correspondientes a los diferentes periodos de oscilación. Del mismo modo, se presentan las gráficas de retrato de fase y los mapas de próximo retorno. Todo lo anterior permite una comprobación integral del desdoblamiento de periodos del sistema sujeto a estudio y también es posible determinar el mayor exponente de Lyapunov mediante el algoritmo de Wolf (1985) para el comportamiento caótico. El valor de 0.0886 del mayor de los exponentes confirma la presencia de caos (véase el apéndice A, para un pequeño resumen de los sistemas dinámicos).

De los resultados anteriores, podemos concluir que existe un desdoblamiento de periodo con el cambio del parámetro  $R_p$ . Debemos hacer notar que los resultados son muy sensibles a este último parámetro pues para pasar de periodo 4 a 8, se modifica la cuarta cifra decimal. Todo esto se reflejó en el cálculo numérico, pues de no existir una precisión adecuada, no se obtienen los resultados anteriores. Desde el punto de vista experimental es complicado obtener el periodo 8. Cobden et al. (1992) sólo mencionan el periodo 4; no se tiene conocimiento de periodos mayores a nivel experimental. Después del periodo 4 se pasa directamente al comportamiento caótico, donde es imposible numerar las amplitudes (ver Fig. 3.3 e). En la Fig. 3.4 e se muestra el espectro de Fourier. En condiciones caóticas, los picos no llevan una sincronía como en las figuras anteriores. En la Fig. 3.5 e izquierda el retrato de fases para estas condiciones presenta un número infinito de orbitas a

diferencia de los comportamientos anteriores donde las orbitas son de 1,2,4 y 8 respectivamente.

Nótese que al cambiar la relación de presiones ( $R_p$ ) por medio de las ODE, las oscilaciones cinéticas aparecen vía una bifurcación subcrítica de Hopf (véase el apéndice A). De acuerdo con esto, la amplitud de las oscilaciones cerca del punto crítico deben de ser proporcionales a  $(p - p^{cr})^{1/2}$ . Realizando un análisis de nuestros cálculos encontramos que la amplitud de las oscilaciones de NO son proporcionales a  $(p - p^{cr})^x$ , con  $x = 0.488 \pm 0.013$ .

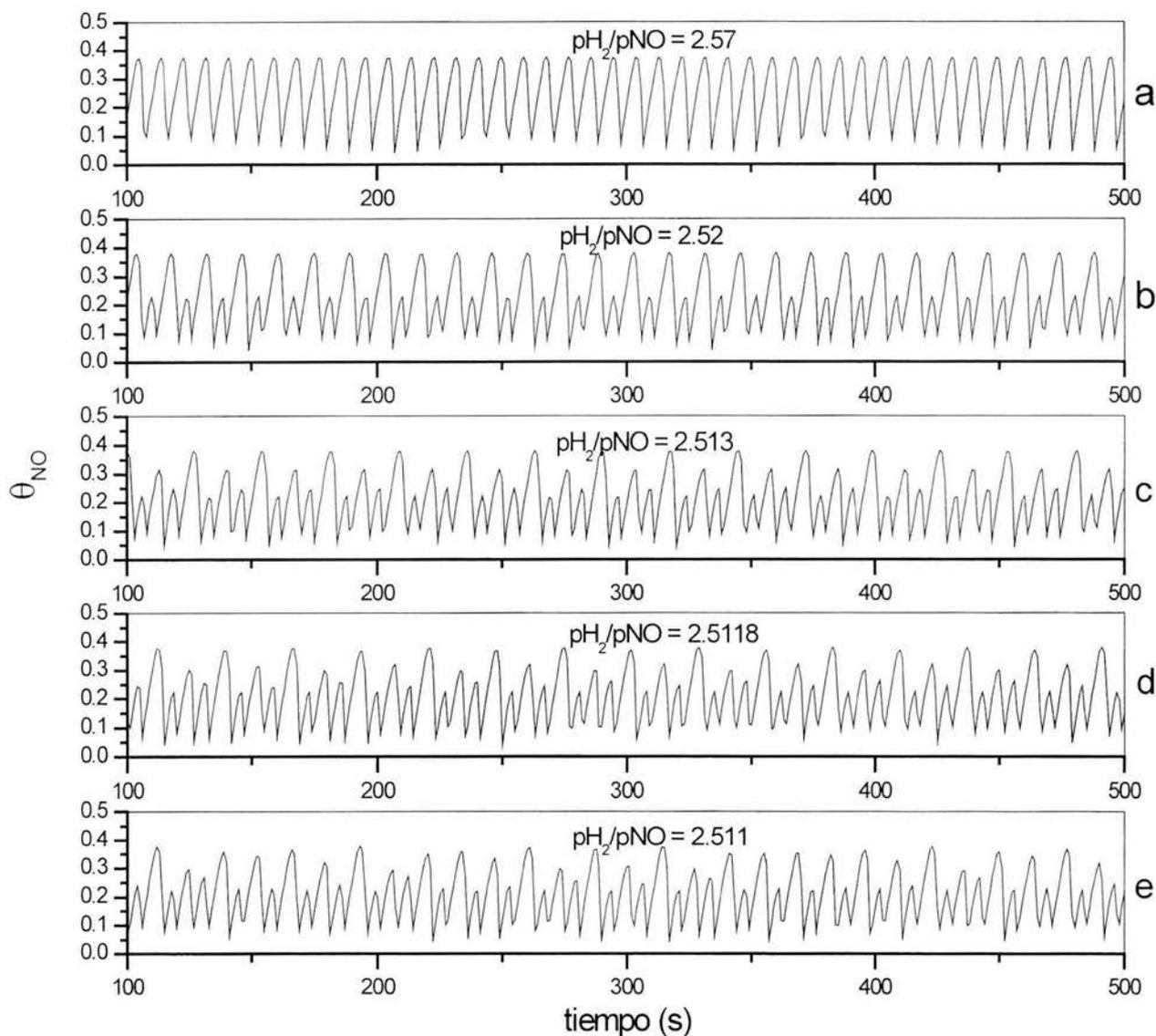


Fig. 3.3. Desdoblamiento de periodo obtenido sencillo (a), doble (b), Cuádruple (c), óctuplo (d) y la aparición del caos. Lo anterior se generó con el modelo de Makkev, Niewenhuis (1998a) utilizando la relación de presiones como parámetro. Los comportamientos difieren ligeramente con los reportes experimentales.

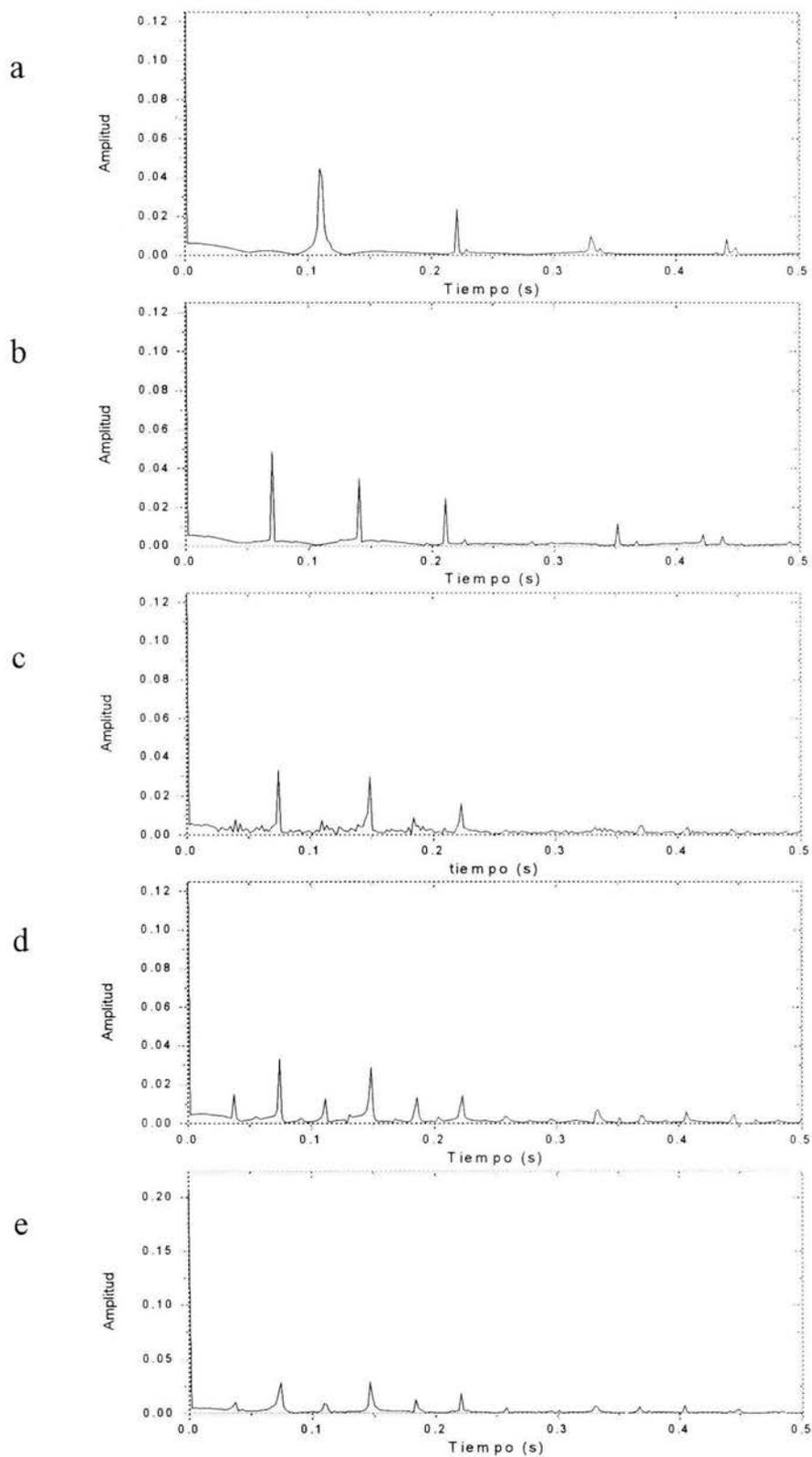


Fig. 3.4. Espectros de Fourier obtenido para las diversas relaciones de presiones ( $R_p$ ) reportados en la Fig. 3.3, de periodo uno (a), doble (b), Cuádruple (c), óctuplo (d) y la aparición del caos.

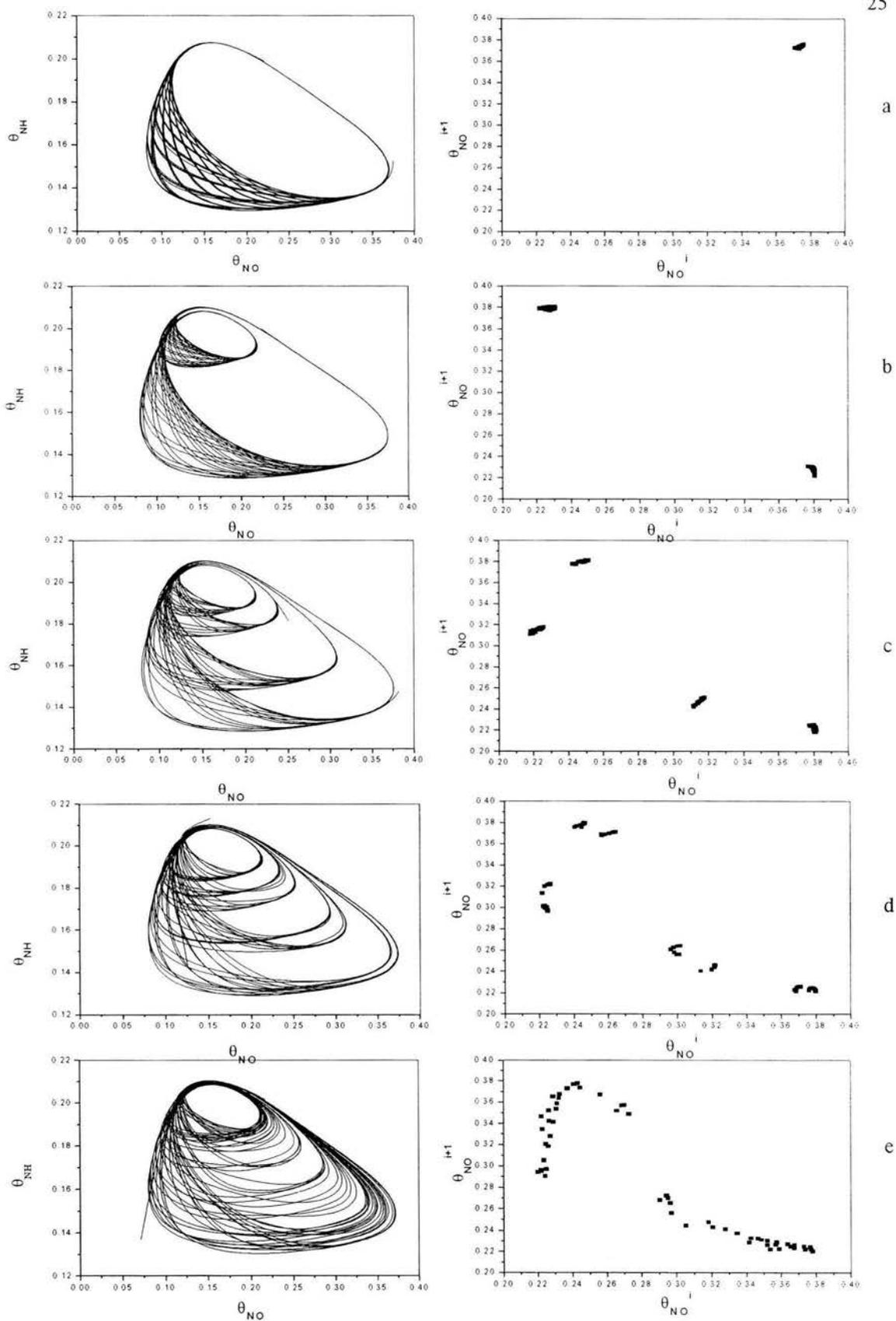


Fig. 3.5. Retrato de fases (columna izquierda) y mapas de próximo retorno (columna derecha) obtenidas para las condiciones de oscilaciones múltiples reportadas para las mismas condiciones de la Fig. 3.3, la última fila es obtenida para condiciones caóticas.

Finalmente en la columna derecha de la figura 3.5 se muestra el mapa del próximo retorno, los cúmulos de puntos coinciden con los periodos 1, 2, 4 y 8, pero en el comportamiento caótico los puntos se distribuyen formando una curva con una meseta típica en los atractores extraños y se plasma en un plano de dos dimensiones conocido como plano poincaré.

### 3.3 Oscilaciones Cinéticas : Efecto del bloqueo

Consideramos ahora el efecto en las oscilaciones debido a la presencia de sitios bloqueados del cristal ó como se le llama comúnmente en catálisis, el ensuciamiento ó envenenamiento del catalizador. La modificación de la expresión de la fracción de cobertura de lugares vacíos es:

$$\theta^* = 1 - \theta_{NO} - \theta_H - \theta_N - \theta_O - \theta_{NH} - \theta_{NH_3} - \theta_d \quad (3.9)$$

donde  $\theta_d$  representa una cobertura de ensuciamiento ó bloqueo; este valor compite con las demás especies químicas presentes. Al realizar simulaciones con esta modificación y tomando los valores para generar oscilaciones óctuples (Fig. 3.3 d), se aumentó  $\theta_d$  con el objetivo de obtener un valor  $\theta_{d,crit}$ , es decir el máximo ensuciamiento permitido antes de eliminar las oscilaciones. Los resultados se muestran en la figura 3.6; para obtener oscilaciones dobles y cuádruples las coberturas son muy pequeñas. Esto es razonable pues los comportamientos multiperiodos son muy sensibles, en la sección anterior se mostró esta sensibilidad con la relación de presiones. Para obtener el periodo simple se utilizó una cobertura de ensuciamiento del 8.86%. En este punto, es apreciable el fenómeno conocido como muerte de un oscilador; donde el atractor sufre un achatamiento en los polos que indica la aparición del estado estacionario en cualquier momento. La figura.3.7 muestra el ciclo límite en tercera dimensión, y se aprecia cómo en cualquier momento la orbita se romperá para convertirse en una trayectoria que terminará en un estado estacionario.

En conclusión, al bloquearse los sitios activos del catalizador se provoca un cambio en el comportamiento oscilatorio. Si se parte de condiciones de periodo 8, se pasa a periodo 4 luego a 2 y finalmente a periodo 1. Al seguir incrementando  $\theta_d$  se tiene un efecto inverso a la disminución de R, con la cual se desdoblan los periodos

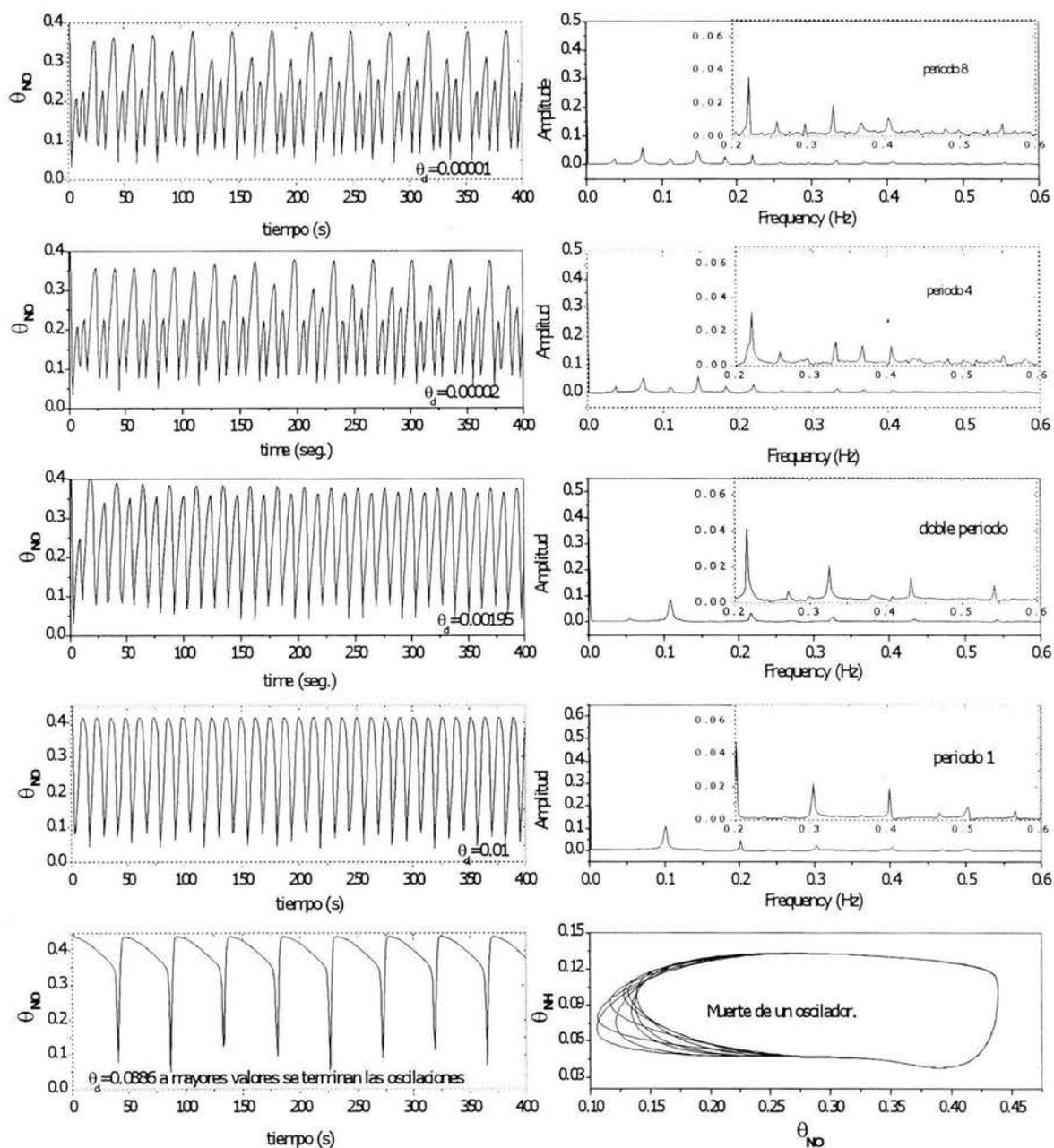


Fig. 3.6. Cese de las oscilaciones en función de la cobertura del veneno  $\theta_d$ , con un valor máximo de 8.86%. En la columna derecha se describe el comportamiento de los espectros de Fourier para este sistema de extinción de periodos.

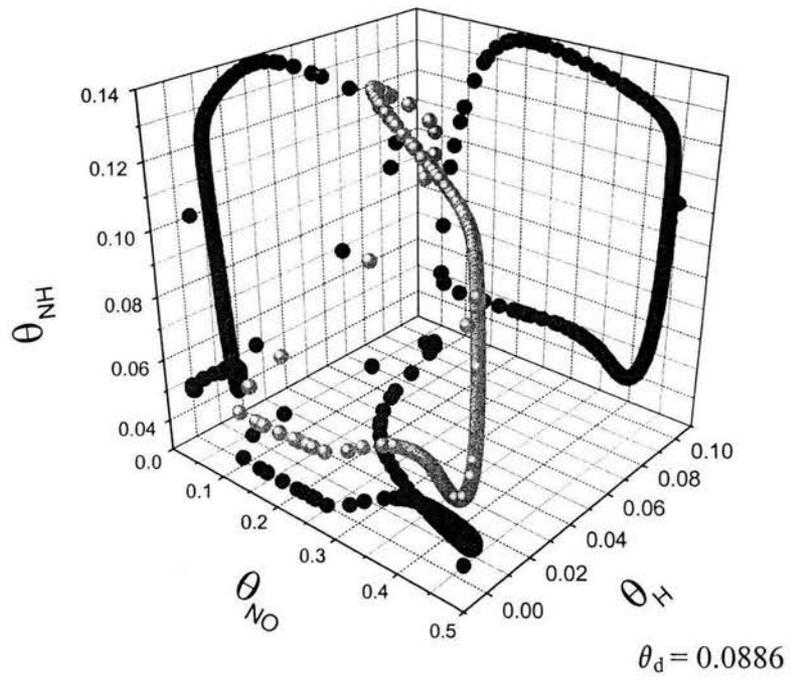


Fig. 3.7 comportamiento tridimensional de la muerte de un oscilador, el ciclo se achata, y su proyección en los planos  $\theta_H - \theta_{NH}$  y  $\theta_{NO} - \theta_{NH}$  lo comprueba.



## Difusión de una especie en una tira y una malla catalítica.

### 4.1 Discusión y modificación.

Hasta aquí, los sistemas mencionados sólo dependen del tiempo; sin embargo la complejidad aumenta cuando la dependencia de las especies presentes en la superficie ( $\theta_i$ ) no es únicamente de esta variable sino también de la posición (coordenadas espaciales). Es en este tipo de problemas donde se generan ondas y patrones. En los sistemas químicos heterogéneos reaccionantes las causas son los múltiples fenómenos en la superficie destacando la reacción - difusión; matemáticamente los modelos pasan de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO) a parciales (EDP).

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 \theta_i + f_i(\theta), \quad (4.1)$$

donde  $D_i$  es el coeficiente de difusión para la especie  $i$  regida por una cinética  $f_i$ . Al igual que antes, puede realizarse un análisis de estabilidad y al variar los parámetros, se presentarán diversas geometrías como ondas de choque, patrones de tiro al blanco, espirales ó simplemente frentes. Además, se han desarrollado técnicas de solución que permiten el estudio espacio-temporal de las reacciones y pueden compararse con las mostradas en la superficie del catalizador gracias a las nuevas técnicas que permiten la obtención de imágenes a nivel del cristal. El principal problema presente para la simulación de los frentes o patrones de difusión, son los limitados reportes de la difusión superficial o migración de las especies en la superficie. Estos valores son función de la cobertura, temperatura y el plano cristalográfico establecido por los índices de Miller (Moore y Smart 1996). Los trabajos de los grupos de Croci (1994), Seebahuer (1988) y Von Oertzen (1994) abordan la técnica para la determinación de la migración y los problemas para su determinación.

Considerando lo anterior, en este capítulo se estudia la difusión de una sola especie en una tira ó cinta catalítica (una dirección) y en un cristal cuadrado (dos dimensiones). La especie seleccionada a migrar en la superficie catalítica es el reactivo NO, la principal razón de la elección, es la magnitud de su coeficiente de difusión si se compara con los de

especies participantes como H, N y O (Makkev et al. 2001). El valor de migración del NO es obtenido de la literatura (Zhdanov, 1999):

$$D_{NO} = D_0 \exp(E/RT) \quad (4.2)$$

Donde  $D_0 = 1 \times 10^7$  (m<sup>2</sup>/s) y  $E = 7$  (kcal/mol) respectivamente.

## 4.2 Difusión en una dirección.

Establecido lo anterior el modelo (3.1-3.6) se resuelve modificando la ecuación 3.1 para incluir la difusión superficial del NO

$$\frac{\partial \theta_{NO}}{\partial t} = p_{NO} S_{NO} k_1 \theta_* - k_3 \theta_{NO} I_3 - k_6 \theta_{NO} \theta_* I_6 + k_7 \theta_N \theta_O + D_{NO} \frac{\partial^2 \theta_{NO}}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = 2p_{H_2} S_{H_2} k_2 (\theta_*)^2 - 2k_4 (\theta_H)^2 I_4 - 2k_8 \theta_O \theta_H - k_9 \theta_N \theta_H + k_{10} \theta_{NH} \theta_* - 2k_{11} \theta_{NH} \theta_H \quad (3.2)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_6 \theta_{NO} \theta_* I_6 - 2k_5 (\theta_N)^2 I_5 - k_7 \theta_N \theta_O - k_9 \theta_N \theta_H + k_{10} \theta_{NH} \theta_* \quad (3.3)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_6 \theta_{NO} \theta_* I_6 - k_7 \theta_N \theta_O - k_8 \theta_O \theta_H \quad (3.4)$$

$$\frac{d\theta_{NH}}{dt} = k_9 \theta_N \theta_H - k_{10} \theta_{NH} \theta_* - k_{11} \theta_{NH} \theta_H \quad (3.5)$$

$$\frac{d\theta_{NH_3}}{dt} = k_{11} \theta_{NH} \theta_H - k_{12} \theta_{NH_3} \quad (3.6)$$

De este modo al sufrir una modificación el sistema consta de 1 ecuación diferencial parcial más 5 ecuaciones diferenciales ordinarias. Para su solución utilizamos el método de las líneas ó MOL el cual consiste en discretizar la ecuación parcial en un determinado numero de tramos, así que la expresión 4.3 es remplazada por un conjunto de ecuaciones ordinarias, cada una representa un tramo de la longitud total (véase Apéndice B)

$$\frac{\partial \theta_{NO}^i}{\partial t} = p_{NO} S_{NO} k_1 \theta_*^i - k_3 \theta_{NO}^i I_3 - k_6 \theta_{NO}^i \theta_*^i I_6 + k_7 \theta_N \theta_O + \frac{D_{NO}}{h^2} (\theta_{NO}^{i-1} - 2\theta_{NO}^i + \theta_{NO}^{i+1}) \quad (4.4)$$

y en los extremos se establecen las condiciones a la frontera.

Hecho lo anterior, estas ecuaciones de representación se acoplan con las ordinarias correspondientes a las demás especies (3.2 – 3.6) y se mantienen las definiciones (3.7 y 3.8) originales del modelo. Las condiciones a la frontera e inicial para la EDP 4.3 son:

$$t = 0 \quad \theta_{NO} = \theta_{NO_0} \quad (4.3a)$$

$$x = 0 \quad \frac{d\theta_{NO}}{dx} = 0 \quad (4.3b)$$

$$x = L \quad \frac{d\theta_{NO}}{dx} = 0 \quad (4.3c)$$

Donde L es la longitud de la cinta catalítica. Este sistema ampliado y acoplado posee características stiff, de modo que la implementación del algoritmo de Gear (1971) se aplica para su solución.

Al realizar las simulaciones correspondientes nuevamente se encuentra una ruta de desdoblamiento de periodos hasta llegar al caos. La figura 4.1 presenta el comportamiento espacio-temporal donde se observa una ligera diferencia entre las relaciones de presión manejadas en el este estudio; con respecto al caso homogéneo (sección 3.2). Los resultados se muestran en la tabla 4.1. En el plano, X vs t se ha plasmado el comportamiento del patrón. La figura 4.1 muestra que los comportamientos multiperiodos se encuentran totalmente espaciados, cosa que no ocurre cuando se registra el comportamiento caótico ( $R=2.512$ ).

La figura 4.2 muestra el mapa de próximo retorno y el plano de fase ratificando el comportamiento de desdoblamiento de período, este estudio es tratado de la misma forma que el caso homogéneo. Además de lo anterior, es posible mencionar que el valor de  $D_{NO}$  puede modificar el periodo de oscilación, una adecuada simulación con  $D_{NO}$  como parámetro, permitirá reproducir los periodos obtenidos de forma experimental. Lo anterior se muestra en la figura 4.3, el periodo disminuye al igual que su amplitud al agregar el coeficiente de difusión al modelo estudiado.

**Tabla 4.1.** Comparación de valores.

Tipo de oscilación	$p_{H_2}/p_{NO}$ Makkev y Niewenhuys (1998a)	$p_{H_2}/p_{NO}$ simulaciones realizadas campo medio	$p_{H_2}/p_{NO}$ simulaciones realizadas con la difusión acoplada.
simple	2.52	2.565 – 10.27	2.574 – 10.0
doble	2.50	2.516 – 2.564	2.522 – 2.573
cuádruple	2.46	2.5119 – 2.515	2.518 – 2.521
Periodo 8	2.4585	2.5111 – 2.5118	2.515 – 2.517
caos	2.45	2.5011 – 2.511	2.512 – 2.514

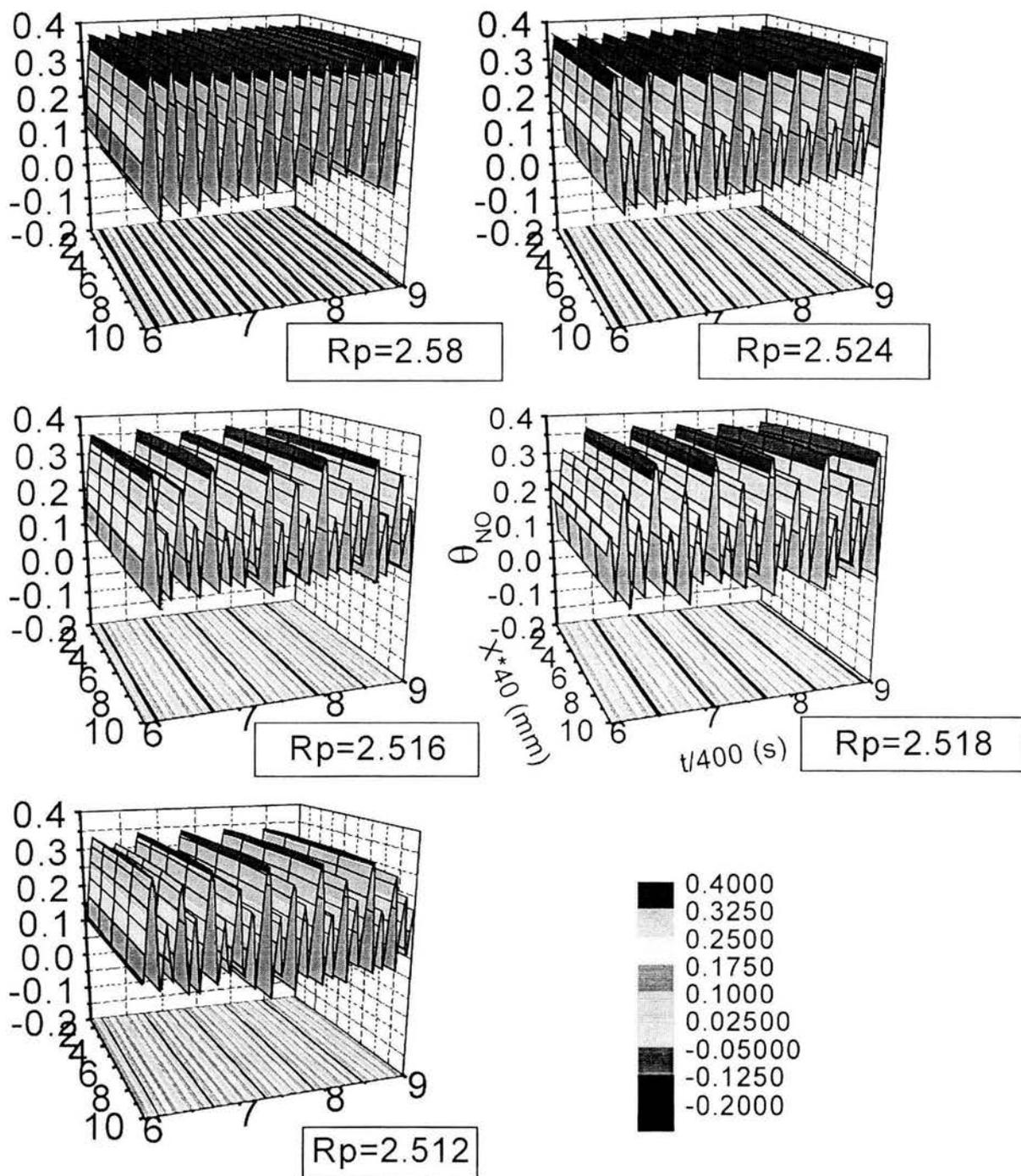


Fig. 4.1. Comportamiento espacial en una tira catalítica como función de la tasa (ó cociente) de presiones ( $R_p$ ). En el plano  $X$  vs.  $t$  se proyecta el comportamiento de los periodos mostrando espaciamientos regulares excepto en la aparición del caos. Las escalas de las diversas gráficas son las mismas de la rotulada

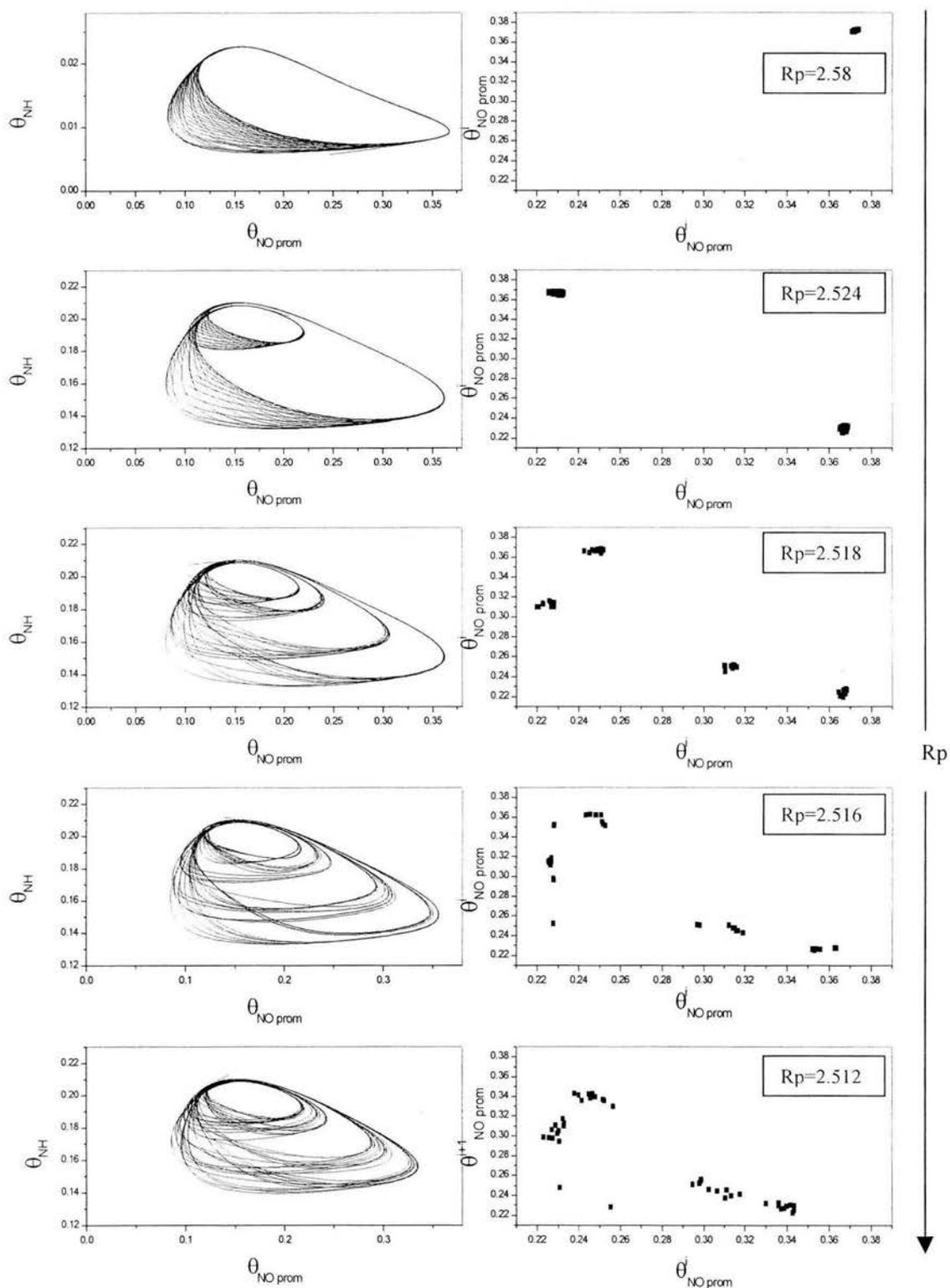


Fig. 4.2 Ruta al caos vía desdoblamiento de periodos sencillo, doble, cuádruple y óctuple, como función de la disminución de la tasa de presiones. La primera columna muestra el plano de fases y la segunda es el mapa de próximo retorno. Las condiciones son reportadas en la Fig. 4.1.

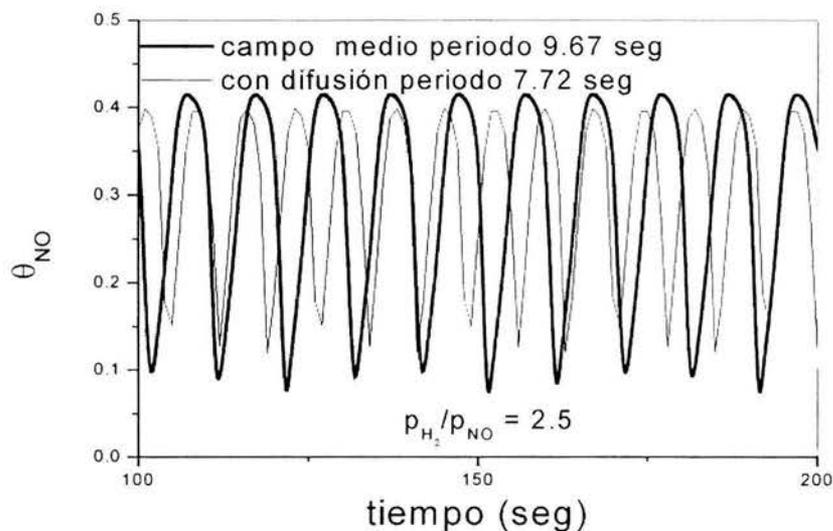


Fig. 4.3. Comparación de las oscilaciones de un periodo y el efecto de la difusión, para condiciones de presión iguales.

### 4.3 Difusión en dos direcciones: El efecto de la anisotropía.

Para el estudio en dos direcciones mantenemos la consideración de permitir solamente la migración de NO. El esquema de líneas en dos direcciones se establece a partir de la modificación de la expresión (4.4) como:

$$\frac{\partial \theta_{NO}^i}{\partial t} = p_{NO} S_{NO} k_1 \theta_*^i - k_3 \theta_{NO}^i I_3 - k_6 \theta_{NO}^i \theta_*^i I_6 + k_7 \theta_N \theta_O + D_{NO X} \frac{\theta_{NO}^{i-1} - 2\theta_{NO}^i + \theta_{NO}^{i+1}}{h^2} + D_{NO Y} \frac{\theta_{NO}^{i-M} - 2\theta_{NO}^i + \theta_{NO}^{i+M}}{h^2} \quad (4.5)$$

El último término de la derecha de la ecuación (4.5) contempla la difusión en la dirección Y, y M es el número de nodos en Y, para simular un monocristal catalítico de Pt(100). Se considera una malla de 0.05 x 0.05 mm. en 11 x 11 (M = 121), es decir se tiene un esquema de 121 nodos (ecuaciones) y ampliado se agregan 5 ODE's correspondientes a las ecuaciones 3.2-3.6 del sistema mencionado en el capítulo anterior. Las definiciones (3.7) y (3.8) se mantienen también.

Para iniciar estas simulaciones se consideró  $D_{NO X} = D_{NO Y}$ . El valor numérico es el mismo para la migración de NO en una dirección (ver sección 4.2). Al realizar las simulaciones para una determinada relación de presión constante (Rp), el comportamiento mostrado es totalmente diferente (ver Fig. 4.4.).

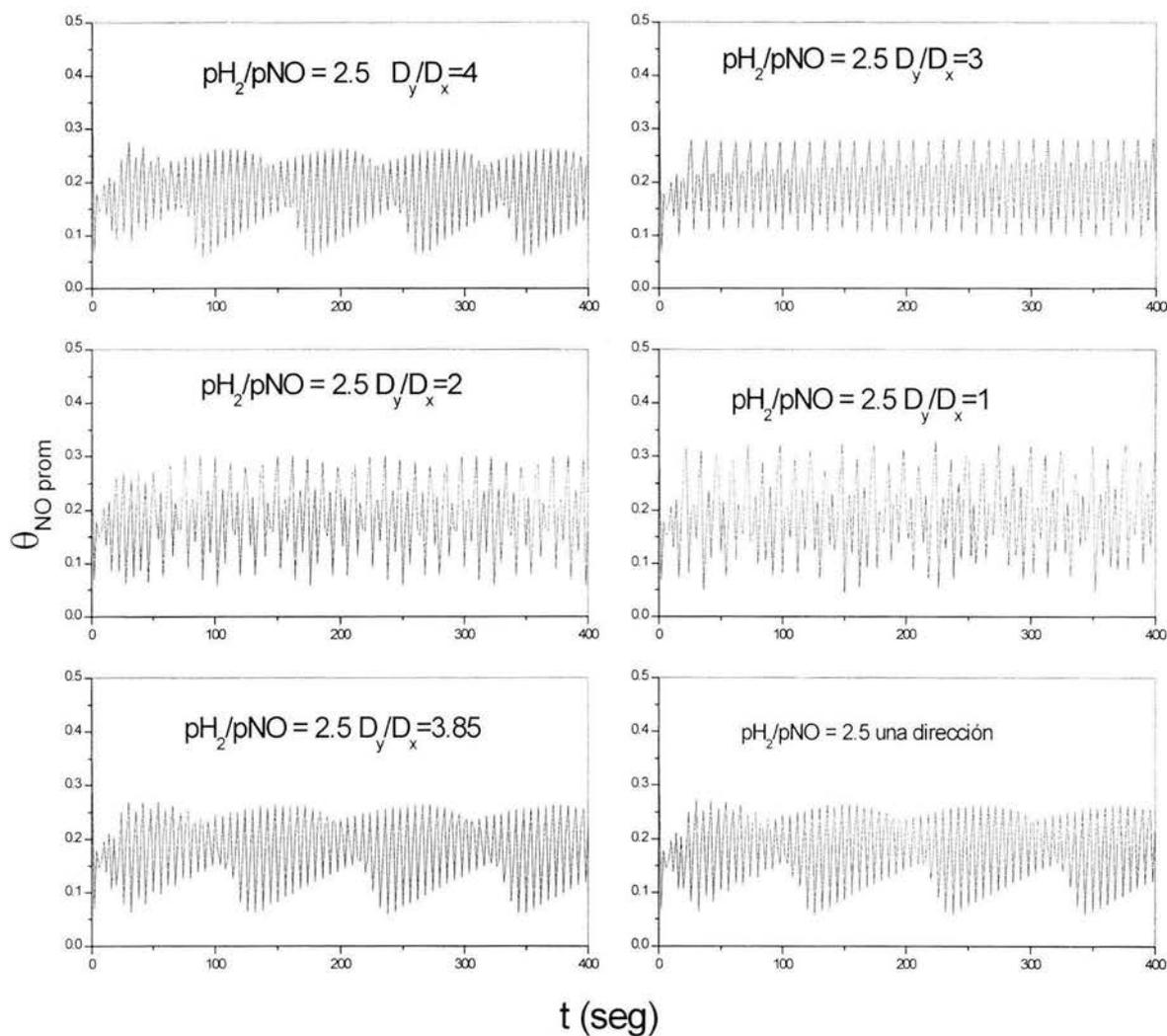


Fig. 4.4 Simulaciones realizadas a condiciones de oscilación sencilla como función de la relación de difusividades ó migraciones. Las gráficas de la última fila muestran el mismo comportamiento a una  $D_y/D_x = 3.85$  (2 direcciones) y la difusión en una sola dirección. Lo anterior manifiesta la aparición de fenómenos anisotrópicos.

El resultado anteriormente obtenido permitió considerar otro parámetro importante, la relación de difusividades  $D_{NO\ Y} / D_{NO\ X}$ . La Fig. 4.4 presenta las simulaciones con diversos valores de  $D_{NO\ Y} / D_{NO\ X}$ , donde se obtiene un valor final de  $D_{NO\ Y} / D_{NO\ X} = 3.85$ . Para comparar los resultados con los obtenidos en una dimensión, la similitud de las oscilaciones en una y dos direcciones se presenta en la Fig. 4.5.

Los valores de relación de difusividad utilizados en la literatura para modelar patrones es de 4. Makkev et al. (2001) tomó esta relación anisotrópica para la misma

reacción que el presente trabajo solo que la superficie es de Rh(110). La migración de las especies sobre la malla se ve afectada por pliegues y relieves presentes en los diversos planos cristalográficos, esta razón es una de las principales explicaciones de la existencia de la anisotropía.

Es importante señalar que las gráficas en la Fig. 4.5 son valores promedio de  $\theta_{NO}$ , que se toman sobre todo el cristal, es decir  $\theta_{NOprom}$  oscila con periodo uno, dos, ... etc. En cada sección en que se ha dividido la malla (11 x 11) los valores de  $\theta_{NO}$  difieren ligeramente. Esto es, una imagen de la malla en cada momento no nos revela formación de patrones de manera espontánea. Esto es debido a que la malla es mesoscópica y para tener una descripción más exacta habría que considerar miles de sitios en la malla (y un tiempo de cómputo imposible de realizar). El tratamiento por Monte Carlo, a presentar en el capítulo 6, nos da los patrones de formación de islas.

#### **4.4 Tratamiento de fenómenos caóticos.**

Finalmente, es importante mencionar que tanto para el campo medio (capítulo 3) como para una y dos direcciones fue posible corroborar la aparición del caos. En la presente sección solo mencionamos que los sistemas de este tipo poseen las siguientes características que han sido corroboradas en el presente trabajo: dinámica determinística, aperiodicidad y sensibilidad a las condiciones iniciales.

La dinámica determinística se refiere a que existe un conjunto de leyes teóricas que determinan la evolución del sistema en el tiempo (Gleick, 1987, Scott 1991). La aperiodicidad se refiere a que un determinado comportamiento nunca se repite (ver la amplitud de las gráficas caóticas), el caos no alcanza un estado estacionario ni se comporta periódico ó multiperiodico.

La sensibilidad a las condiciones iniciales se refiere a un comportamiento totalmente distinto si se modifican estos valores en las EDO's, esto ha sido verificado desde los inicios cuando Lorenz 1964 propuso su famoso modelo atmosférico.

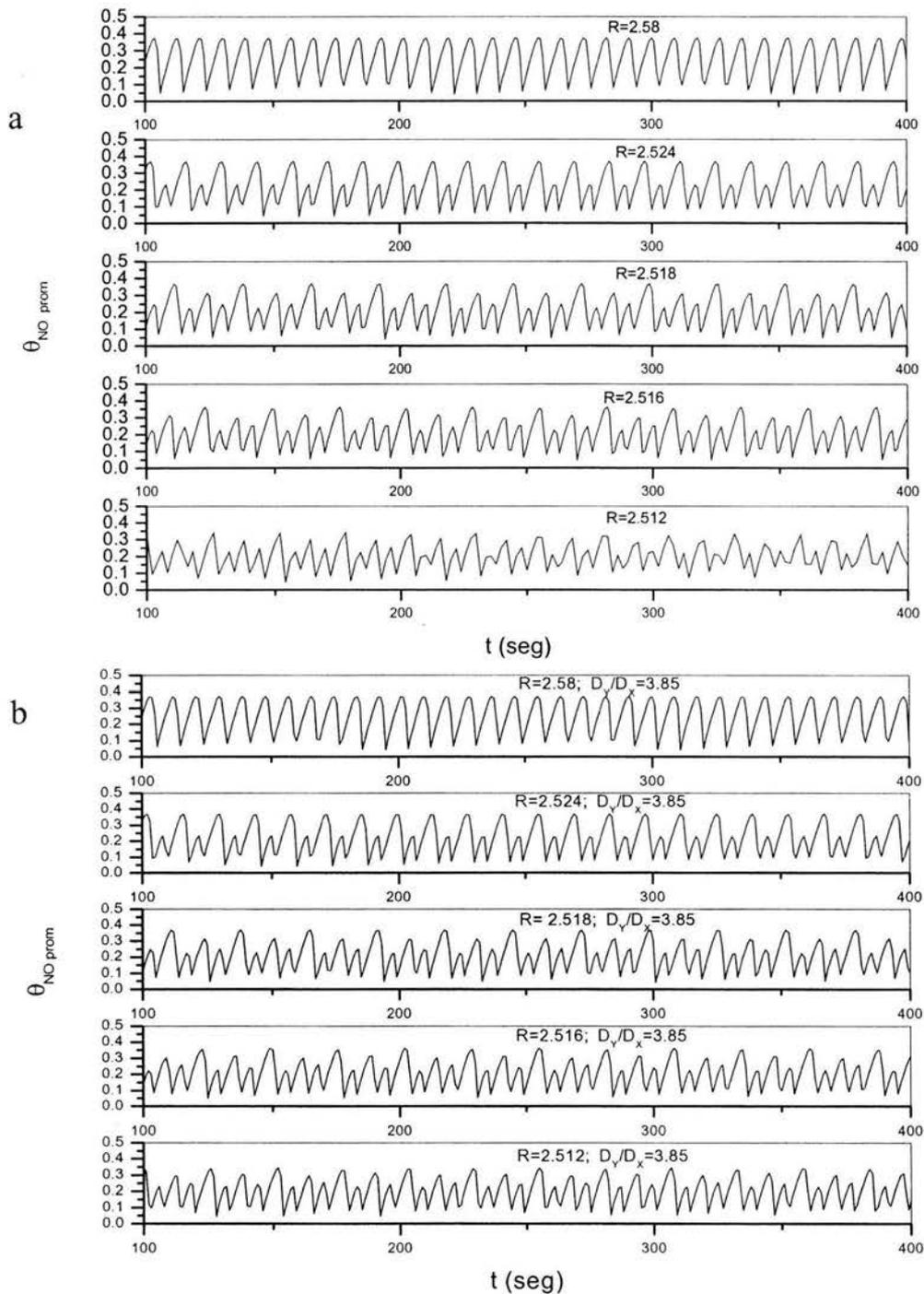


Fig. 4.5 Igualdad de comportamientos oscilatorios en una (a) y dos direcciones (b) para una relación de migraciones de 3.85 obtenido en la Fig. 4.4. Solo se observa una pequeña diferencia en las gráficas caóticas

En este sistema analizamos el comportamiento caótico mediante dos formas de tipo cuantitativo; la primera consiste en el desdoblamiento de periodos (Epstein 1998.), tal como es observado mediante las figuras 3.3, 4.1 y 4.5. La segunda forma es el cálculo de los exponentes de Lyapunov y consiste en encontrar exponentes con signo positivo mediante el algoritmo de Wolf et al. (1985). Los resultados se muestran en la Fig.4.6 y los valores son positivos cosa que no hubiera ocurrido si se tratara de ruido ó tolerancia en la solución del sistema.

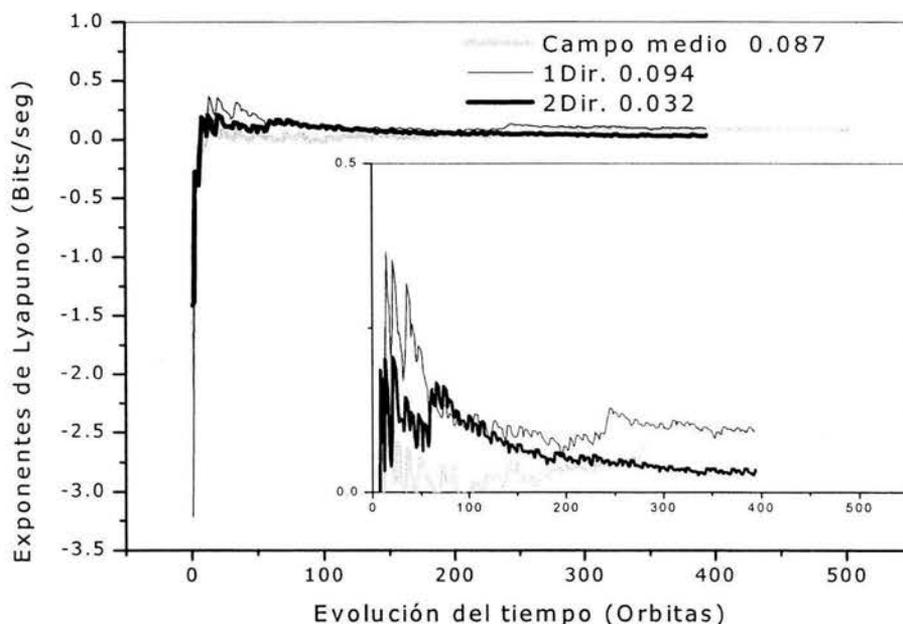


Fig. 4.6 Determinación de los exponentes de Lyapunov mediante el algoritmo de Wolf et al. (1985).

## 4.5 Difusión en dos direcciones: La influencia de los defectos.

Originalmente el modelo de Makkev y Niewenhuys (1998a) es de campo medio o promedio en el espacio. En superficies catalíticas existen fluctuaciones espaciales debido a los diversos planos cristalográficos y la presencia de defectos en la superficie. Éstas y otras razones más nos orillaron a modificar el modelo original. En el capítulo anterior se obtuvo un cese de las oscilaciones múltiples por el aumento del porcentaje de defectos. Kurtanjek y Froment (1991) seleccionan determinados sitios con un valor diferente de coeficiente de adherencia (ó sticking) en su estudio de oxidación de CO sobre Pt(100). Si agregamos defectos y modificamos los coeficientes de dherencia de nuestro modelo seleccionado en un 15% en exceso, deberíamos en primer término disminuir las oscilaciones y de ser posible, observar patrones.

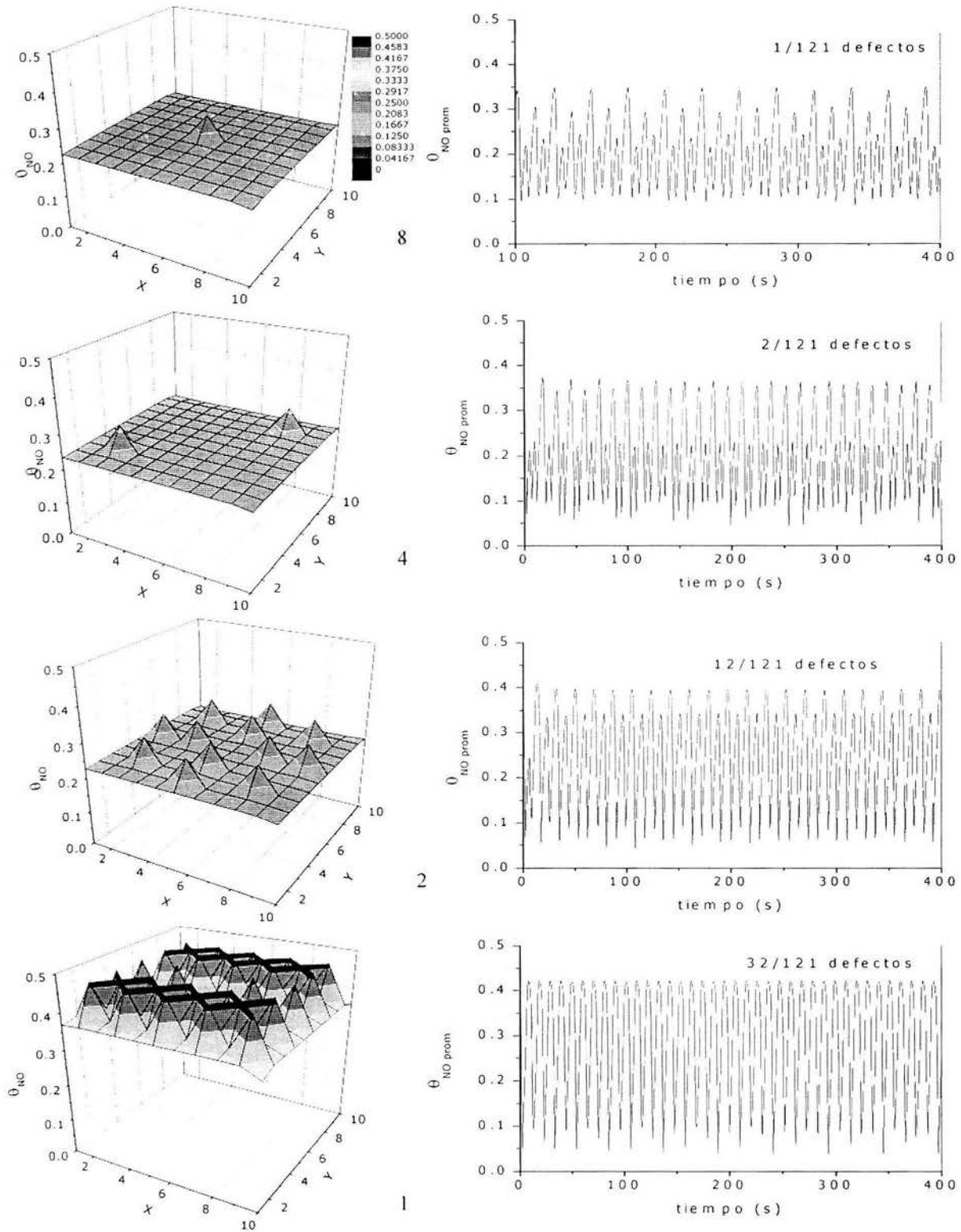


Fig. 4.7. Influencia de los defectos puntuales en el comportamiento multiperiodo, las condiciones son  $T=457K$  y  $R= 2.516$ . El aumento en defectos disminuye los multiperiodos de 8 (Fig. superior) a 4, 2 y 1.

Para realizar las simulaciones se considera el mismo modelo de la sección 4.3 (Fig 4.5b para un  $R_p=2.516$  de periodo 8), posteriormente se seleccionan determinados nodos para modificar su coeficiente de adherencia 1.15 veces. Los resultados se presentan en la Fig. 4.7 y nuevamente se observa la sensibilidad de los múltiples periodos, por ejemplo el periodo 8 se pierde con dos defectos y se convierten periodo 4, sólo son necesarios 5 defectos para obtener periodo 2, con más de 12 defectos se consigue el periodo 1. La figura 4.7 muestra una malla con 32 defectos y el periodo sencillo permanece.

Continuando con el análisis de la figura 4.7, la cual muestra los defectos distribuidos con un determinado orden. Si la distribución fuera al azar con el mismo número de defectos, el comportamiento sería el mismo, lo anterior se comprobó con las simulaciones realizadas y por este motivo no se reportaron. Esto significa que los nodos que conforman la malla no presentan gran interacción entre sí.

En conclusión, al considerar la difusión se modifican las relaciones de presión  $R = p_{H_2}/p_{NO}$  que controlan los cambios de periodo con respecto al caso homogéneo. En dos dimensiones y considerando solo la difusión de la especie NO, vemos que el valor  $D_{NOY}/D_{NOX} = 3.85$  da oscilaciones semejantes y coincide con los valores experimentales.

La inclusión de defectos modifica los periodos de oscilación, pero no es suficiente para generar patrones de onda. Las ecuaciones establecidas en (4.1) no son suficientes, falta considerar otras interacciones entre las diferentes especies, como veremos en el capítulo siguiente.



## Difusión de dos especies en la malla.

### 5.1 Discusión e implementación.

El presente estudio se origina de las siguientes consecuencias:

1. En el capítulo anterior se realizaron los cálculos para una especie difundiendo en la malla; sin embargo no aparecen patrones de reacción difusión.
2. Al difundirse dos especies en la malla, deseamos observar el frente de propagación.

Con estos antecedentes se procedió a resolver el sistema en estudio con la siguiente modificación: 2 EDP + 4 EDO. De acuerdo al esquema de líneas usado para resolver este tipo de problemas, las especies  $\theta_{NO}$  y  $\theta_H$ , se discretizaron en el espacio, mientras  $\theta_O$ ,  $\theta_N$ ,  $\theta_{NH}$  y  $\theta_{NH_3}$ . Se mantienen en campo medio. Hecho lo anterior el sistema resultante es un EDO's acoplado stiff, resuelto con el método de Gear (1971), ver apéndice B.

Desafortunadamente los resultados obtenidos en esta primera aproximación, son muy parecidos a los obtenidos en el capítulo anterior, es decir no se observa el frente de propagación. La razón principal es que la difusión utilizada anteriormente considera a las especies como independientes. Tammaro et al. (1995) y Tammaro y Evans (1998a y 1998b) postulan un efecto adicional cuando la difusión en una malla es multicomponente, es decir debe considerarse el efecto de sitios bloqueados, afectando al proceso de difusión libre.

Aplicando lo anterior al sistema de estudio podemos establecer las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \theta_{NO}}{\partial t} &= -\nabla \cdot J_{NO} + f_{NO}(\theta_i, \theta^*, I) \\
 \frac{\partial \theta_H}{\partial t} &= -\nabla \cdot J_H + f_H(\theta_i, \theta^*, I) \\
 i &= 3(N), 4(O), 5(NH), 6(NH_3) \\
 \frac{d\theta_i}{dt} &= f_i(\theta_i, \theta^*, I)
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Donde aparecen los flux (flujo/área) difusivos para las especies anteriormente establecidas en términos de la cobertura particular y sus gradientes; si sustituimos la ley de Fick  $\mathbf{J}_i = -D_i \nabla \theta_i$ , no se considera el efecto de la difusión de otra especie en la malla. Y regresamos al trabajo que originalmente se realizó. La siguiente expresión aproxima el comportamiento deseado  $\mathbf{J}_i = -D_i (1 - \theta_{\neq i}) \nabla \theta_i - D_i \theta_i \nabla \theta_{\neq i}$  (Evans 1992). Sin embargo la expresión es adecuada si todas las demás especies son más móviles que  $i$ . Tammaro y Evans (1998a y b) proponen una expresión alternativa donde se maneja un tensor de difusiones, de este modo los flux se escriben:

$$\begin{pmatrix} J_{NO} \\ J_H \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} D_{NO,NO} & D_{NO,H} \\ D_{H,NO} & D_{H,H} \end{pmatrix} \mathbf{x} \begin{pmatrix} \nabla \theta_{NO} \\ \nabla \theta_H \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Como ejemplo  $D_{NO,H}$  es la difusión del NO cuando se ve influido por H adsorbido y viceversa. Desgraciadamente es muy difícil introducir los elementos del tensor, pues los valores de difusión superficial y migración reportados en la literatura son escasos para monocomponentes, los valores multicomponentes son prohibitivos, además cambian significativamente al ser de diferente plano cristalográfico.

Makkev et al. (2000) proponen una alternativa interesante donde no se requieren estos valores de difusividad cruzada ni la problemática de la obtención. Lo anterior se sustituye por una norma de ajuste ( $\theta_i^*$ ) obtenida de experimentos con una superficie catalítica limpia al inicio, posteriormente, se determinan los tiempos de adsorción controlada de diversas especies para una determinada cobertura, utilizando diferencias de potencial para su registro y de este modo encontrar los parámetro ( $\alpha_e$  y  $\beta_e$  mencionados mas adelante) que mejor ajustan la norma mencionada.

Con las definiciones establecidas el sistema planteado originalmente (Ecuaciones 5.1) se transforma en:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_{NO}}{\partial t} &= D_{NO} \left[ \theta_{NO}^* \nabla^2 \theta_{NO} + \theta_{NO} \nabla^2 \theta_{NO}^* \right] + f_{NO}(\theta_i, \theta^*, I_i) \\ \frac{\partial \theta_H}{\partial t} &= D_H \left[ \theta_H^* \nabla^2 \theta_H + \theta_H \nabla^2 \theta_H^* \right] + f_H(\theta_i, \theta^*, I_i) \\ i &= 1(\text{NO}_{\text{prom}}), 2(\text{H}_{\text{prom}}), 3(\text{N}), 4(\text{O}), 5(\text{NH}), 6(\text{NH}_3) \\ \frac{d\theta_j}{dt} &= f_j(\theta_i, \theta^*, I_i) \\ j &= 3(\text{N}), 4(\text{O}), 5(\text{NH}), 6(\text{NH}_3) \end{aligned} \quad (5.3)$$

La expresión en el paréntesis cuadrado presente en las EDP's del sistema anterior contempla el efecto de los sitios ocupados por otra especie diferente de  $i$ , la definición  $\theta_i^*$  tiene este objetivo y afecta la cobertura  $\theta_i$ . Makkev et al. (2001) utilizaron valores de  $\theta_i^*$  para la misma reacción que estamos estudiando en este trabajo, Sin embargo, la superficie de Rh, facilitó la solución reportada por Makkev et al. (2001), pues solo consta de 3 PDE.

En nuestro caso deben resolverse 6, pues la superficie de Pt requiere la solución del modelo seleccionado en el capítulo 3. Así, nuestra segunda aproximación contempla nuevamente 2 EDP + 4 EDO bajo la influencia de la difusión multicomponente mediante el uso de  $\theta_i^*$  con las siguientes modificaciones:

$$\theta_{NO}^* = \max((1 - \theta_{NO} - \theta_H - \theta_N - \theta_O - \theta_{NH} - \theta_{NH_3}), \delta_e) \quad (5.4)$$

$$\theta_H^* = \max((1 - \theta_{NO} - \theta_H - \alpha_e \theta_N - \beta_e \theta_O - \theta_{NH} - \theta_{NH_3}), \delta_e) \quad (5.5)$$

Las definiciones anteriores respetan la regla del modelo original de NO + H<sub>2</sub> / Pt(100) y la información para la difusión multicomponente ( $\alpha_e$ ,  $\beta_e$  y  $\delta_e$ ) para NO y H se obtuvo de Makkev et al. (2001).

Si las EDP del sistema 5.3 se encuentran en dos dimensiones, además de considerar relaciones de difusividades  $R = D_{ey}/D_{ex}$ , se modifican de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \theta_e}{\partial t} = D_e \left\{ \theta_e^* \frac{\partial^2 \theta_e}{\partial x^2} + \theta_e \frac{\partial^2 \theta_e^*}{\partial x^2} + R \left[ \theta_e^* \frac{\partial^2 \theta_e}{\partial y^2} + \theta_e \frac{\partial^2 \theta_e^*}{\partial y^2} \right] \right\} + f_e(\theta_i, \theta_i^*, I_i) \quad (5.6)$$

La expresión 5.4 el subíndice “e” aplica para las especies NO y H, las restantes se mantienen en campo medio. R es la relación de anisotropía y se considera el valor de 3.85 :1 para el NO (ver sección 4.3), las relaciones para el H es de 1:4. Los valores faltantes se reportan en la tabla 5.1

**Tabla 5.1 Parámetros para las especies que difunden**

especie	$D_e^0$ (cm <sup>2</sup> /s)	E (cal/mol)	$\alpha_e$	$\beta_e$	$\delta_e$	referencia
NO dir x	$1.00 \times 10^{-3*}$	$3522.9^*$	1.0	1.0	0.0	Zhdanov (1999)
NO dir y	$3.85 \times 10^{-3*}$	3522.9	1.0	1.0	0.0	Capítulo anterior
H dir x	$0.25 \times 10^{-6}$	3522.9	1.5*	1.1*	0.05*	Makkev (2001)
H dir y	$1.00 \times 10^{-6}$	3522.9	1.5*	1.5*	0.05*	Makkev (2001)

Los valores marcados \* son obtenidos de la literatura mencionada, los demás son considerados por no existir información.

Para resolver el sistema 5.3 con las modificaciones de la expresión 5.4, se discretizan nuevamente las EDP's para las especies ya mencionadas y se resuelven en conjunto con una librería para sistemas Stiff (Gear 1971).

## 5.2 Simulaciones con un defecto en la malla.

La superficie catalítica se representa por una malla cuadrada con condiciones a la frontera periódica; un nodo en la malla ubicado en el centro está vacío (representando un defecto sobre el cristal) de modo que no tiene coeficiente de adherencia solo para el NO (no para las demás especies) generando de esta manera una uniformidad ó un punto de nucleación.

Por la experiencia de las simulaciones realizadas en el trabajo desarrollado, nuevamente se utiliza la temperatura de 457 K debido a que es donde se encuentra el comportamiento multiperiódico, las relaciones de presiones son similares al intervalo usado en el capítulo anterior  $2.512 < R_p < 2.58$ . Los tamaños de malla son fijos (de  $11 \times 11$  nodos) por especie discretizada y representan un cristal de  $0.25 \text{ cm.} \times 0.025 \text{ cm.}$ , en total son 246 ODE's Stiff a resolver por el método de Gear(1971).

Realizadas las simulaciones, se obtiene una familia de comportamientos reportados en la Figs. 5.1-2. La primera figura muestra, fijo un defecto en la malla y modificando las presiones, un comportamiento muy parecido a las oscilaciones mostradas en el capítulo anterior. Sin embargo existen diferencias básicas como son:

1. No fue posible obtener el periodo 8 en estas simulaciones, se pasa de periodo 1, 2, 4 a comportamiento caótico.
2. El verdadero contraste sucede cuando se presentan plasmadas las instantáneas de la malla (parte derecha de la figura 5.1) pues se observa una diferencia de concentración de NO muy visible alrededor del defecto, con forma elipsoidal. Para diversos intervalos de tiempo es visible que la elipse se extiende y contrae destacando una mayor elipse a altas concentraciones de NO. Para concentraciones bajas la elipse desaparece, por tanto se requieren concentraciones altas y defectos para poder generar un patrón de reacción difusión. Esto se ve adecuadamente en la figura 5.2.
3. Los valores de difusividad del H sobre Pt(100) fueron supuestos para varias magnitudes, y a partir de una relación  $D_{NO}/D_H = 1000$ , fue posible generar los frentes mencionadas. Menores órdenes de magnitud no plasman las diferencias de concentración alrededor del defecto.
4. Al bloquear sitios para la adsorción de H se obtienen estados estacionarios, por tanto los nodos que conforman la malla se encuentran íntimamente relacionados y cualquier interacción en cualquier nodo es afectado inmediatamente.
5. A medida que aumenta el desdoblamiento de periodo es posible observar los frentes con mayor detenimiento y observar cómo los frentes de reacción – difusión se desarrollan. El periodo sencillo sólo observa amplitudes máximas y desaparece en las mínimas.

El trabajo experimental de Rausemberger et al.(1996 y 1998) reporta la aparición de elipses alrededor de defectos en la superficie, el presente trabajo coincide con la relación anisotrópica de difusión reportadas por estos autores (entre 2 y 4). Ver figura 2.3. Rausemberger et al. (1996) Afirman que los frentes de reacción son resultado de la autocatálisis (disociación del NO). Nuestras simulaciones confirman que es el caso.

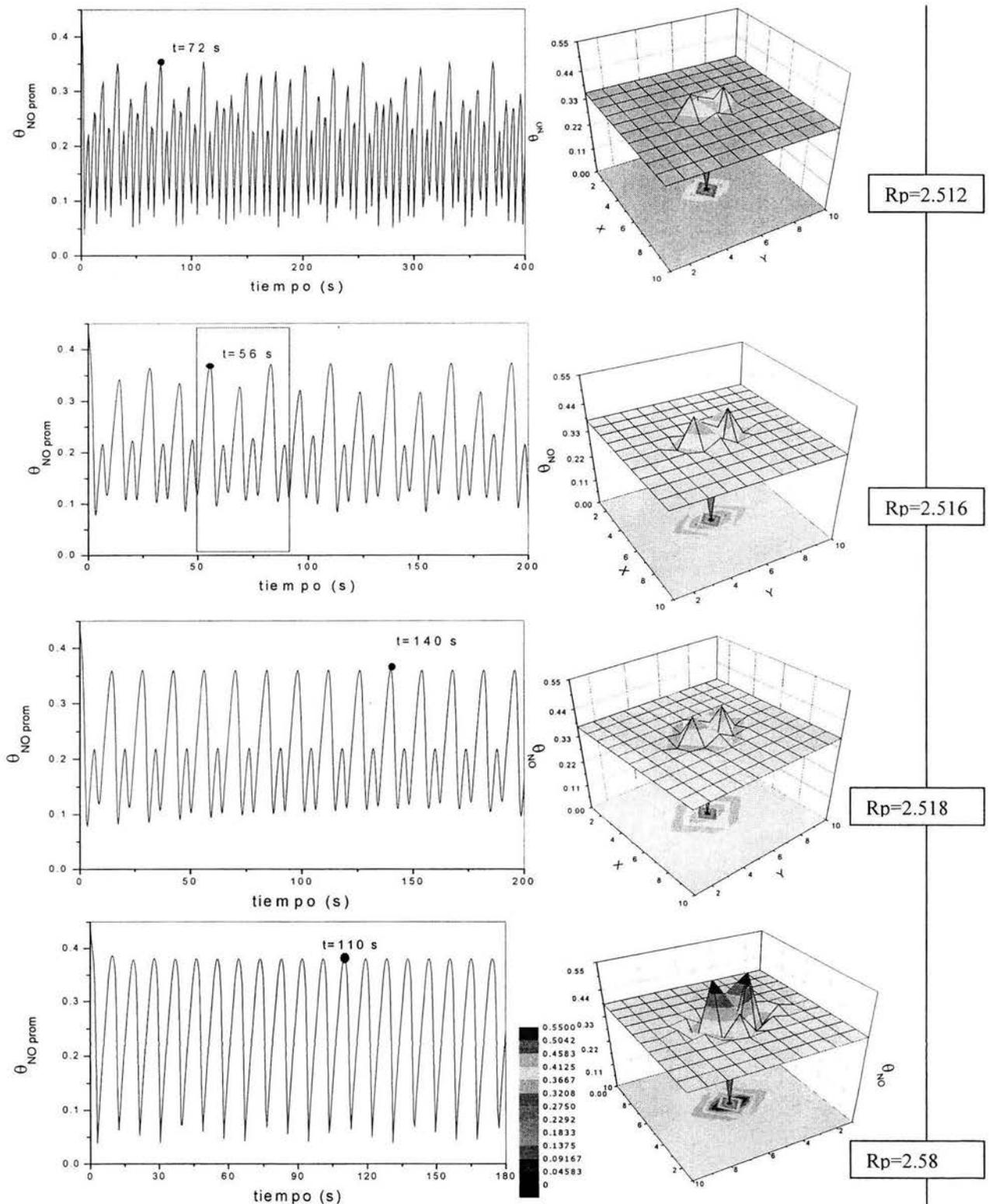


Fig. 5.1. Diferentes patrones de reacción formados como función de la relación  $p_{H_2}/p_{NO}$  ( $R_p$ ), a  $T = 457.15$ . El tamaño es de malla  $0.025\text{cm} \times 0.025\text{cm}$ . Y el número de nodos  $11 \times 11$  para NO y  $H_2$  respectivamente. Los patrones son obtenidos a la mayor amplitud, particularmente en el punto marcado en las respectivas gráficas dinámicas de la columna izquierda.

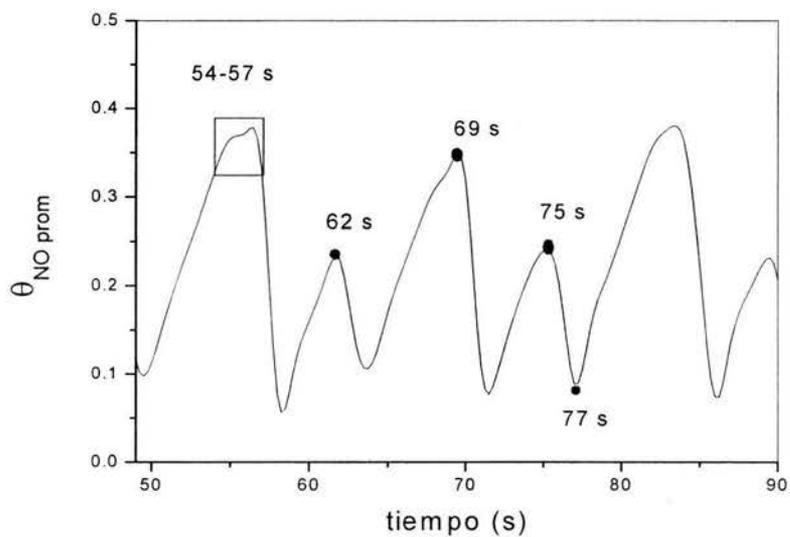
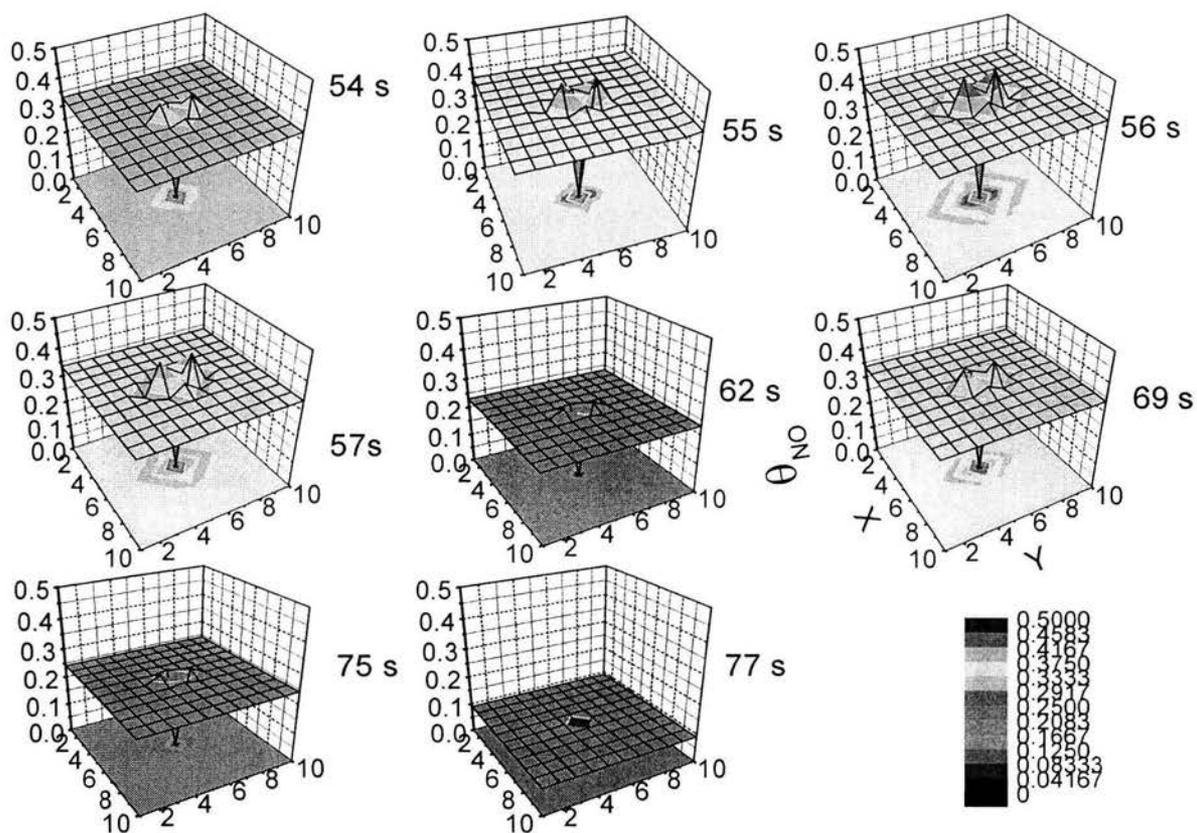


Fig. 5.2. Ampliación del periodo 4 mostrado en la Fig. 5.1. Las instantáneas fueron tomadas en un lapso de tiempo y sus diversos patrones generados en los máximos y mínimos de amplitud del  $\theta_{NO \text{ prom}}$ .



La disociación de NO es el mecanismo que permite generar las elipses observadas. Los grupos de Rausemberger y Ertl mediante experimentación han llegado a la misma conclusión. Zemlyanov et al. (1995) han mostrado en sus estudios una acentuada preferencia de la disociación del NO en defectos comparada con sitios perfectamente planos.

Hay que hacer notar que nuestros cálculos a 457K coinciden con los intervalos de estudio de Rausemberger et al. (1996, 1998) ver Fig. 2.4 donde se observa un intervalo de 395 – 450K. Finalmente, las simulaciones no pueden mostrar múltiples elipses a partir de sembrar un solo defecto (lo que se reporta experimentalmente). Se puede aumentar el número de defectos aunque sea de forma artificial con el fin de obtener varias elipses en la malla considerada

### **5.3 Aumento de defectos en la malla.**

Si los nodos se encuentran íntimamente relacionados, un aumento de defectos afectará visiblemente el comportamiento del sistema. Tomando como base el comportamiento mostrado en la Fig. 5.1 para las condiciones de periodo 4, se aumentaron los defectos con el fin de observar su comportamiento. Los resultados se encuentran en la Fig. 5.3, y concuerdan con los resultados del sistema homogéneo que se han establecido en este trabajo pues al aumentar los defectos disminuye el comportamiento multiperiódico. Sin embargo esta malla es muy sensible pues fue necesario sembrar solo 5 defectos para detener el comportamiento oscilatorio. Es decir basta 4.13% de defectos para pasar al estado estacionario

Cabe mencionar que se realizaron simulaciones adicionales cambiando los defectos de lugar y existe una diferencia de comportamiento, básicamente cambia el periodo aunque por el momento no fueron cambios contrastantes. Sí es posible asegurar que la malla es sensible a la posición de los sitios defectuosos. La respuesta es que ahora  $\theta^*_i$  es también función de la posición y varía localmente

Otro comportamiento importante mostrado en la figura 5.3 se encuentra en la malla con dos defectos pues exhibe un comportamiento caótico y se esperaba menor a 4, de modo que el espaciamiento entre nodos es otro parámetro a considerar. Para comprobar lo anterior se vuelven a sembrar dos defectos para una malla (distancia) mayor de este modo aumentamos la distancia entre defectos. (Fig. 5.4).

En la malla mayor al aumentar el espacio entre defectos el comportamiento se mantiene en periodo cuatro además las instantáneas muestran claramente que los gradientes crecen pero al estar separados a distancias mayores no llegan a chocar, La conclusión es pues que la interferencia de defectos desestabiliza el periodo 4 y lo vuelve caótico.

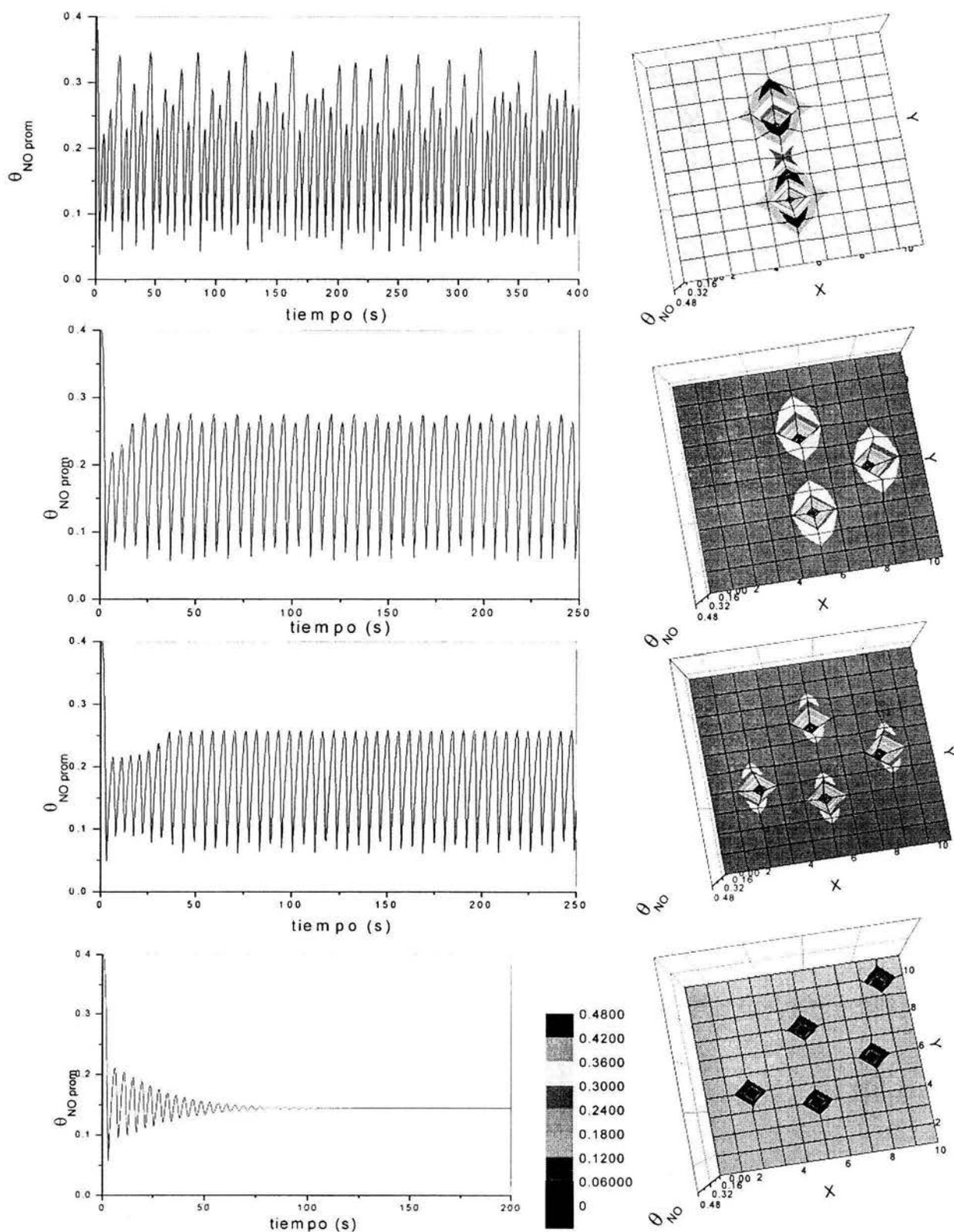


Fig. 5.3 Cese de los multiperíodos como función del número de defectos. Las condiciones originales son el periodo 4 de la Fig. 5.1; el estado estacionario se obtiene a 4.13 % de defectos en la malla.

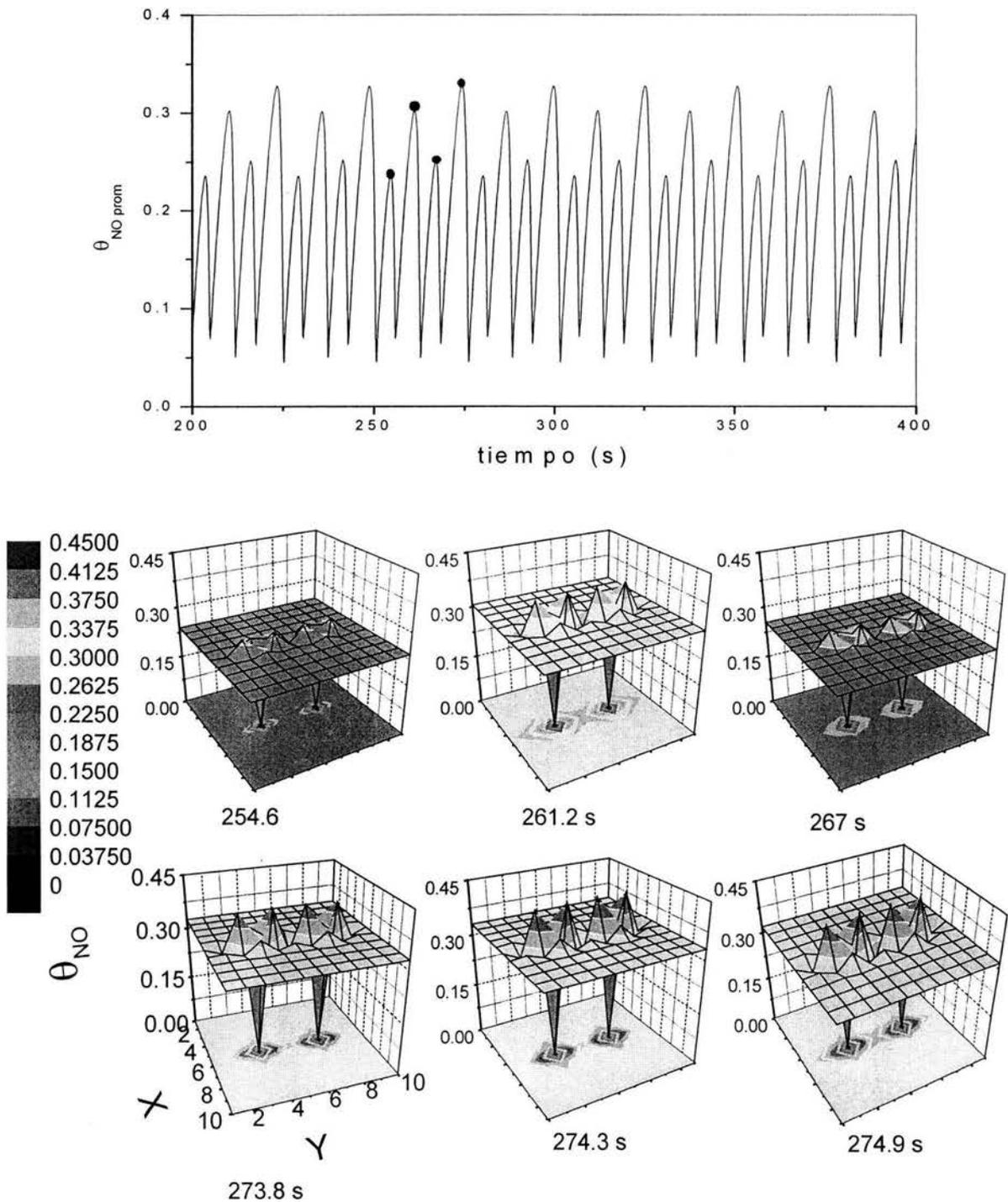


Fig. 5.4 Patrones elipsoidales formados en una malla de  $0.030 \times 0.030$  cm. Dado que la distancia entre las dislocaciones es mayor no existe una alta influencia y por esta razón el periodo de oscilación se mantiene en 4.  $T=457.15$  y  $R_p=2.516$ .

## 5.4 Simulación de un choque de frentes de reacción - difusión.

Veremos ahora con detalle el efecto de la interferencia de defectos. Como dijimos anteriormente, si la distancia entre nodos es menor, seguramente se observará un choque entre frentes. Para lo anterior se disminuyó el espaciamiento entre nodos confirmando lo anterior, aunque debe mencionarse que al disminuir el tamaño de la malla el tiempo de cómputo aumenta geométricamente, en ocasiones no fue posible cumplir con el error de tolerancia ( $1 \times 10^{-7}$ ). El mínimo tamaño que fue posible simular con un error aceptable fue de  $0.024 \text{ cm} \times 0.024 \text{ cm}$ .

Los resultados se muestran en la Fig. 5.5 y el choque influye en la generación de un comportamiento caótico y por tal motivo el comportamiento es impredecible.

La figura 5.6 muestra instantáneas del choque observando para las mayores amplitudes como se influyen los frentes y asemejan al choque de dos placas tectónicas mostrando hundimientos y levantamientos de la superficie alrededor del choque principal; los frentes se aproximan, chocan se interfieren constructivamente y continúan su camino. Pero hay que considerar que también son influenciados por la adsorción continua de las especies y las reacciones por tanto no son frentes simples inmutables, pues disminuyen hasta desaparecer a bajas concentraciones de NO para nuevamente chocar a altos  $\theta_{\text{NO}}$ .

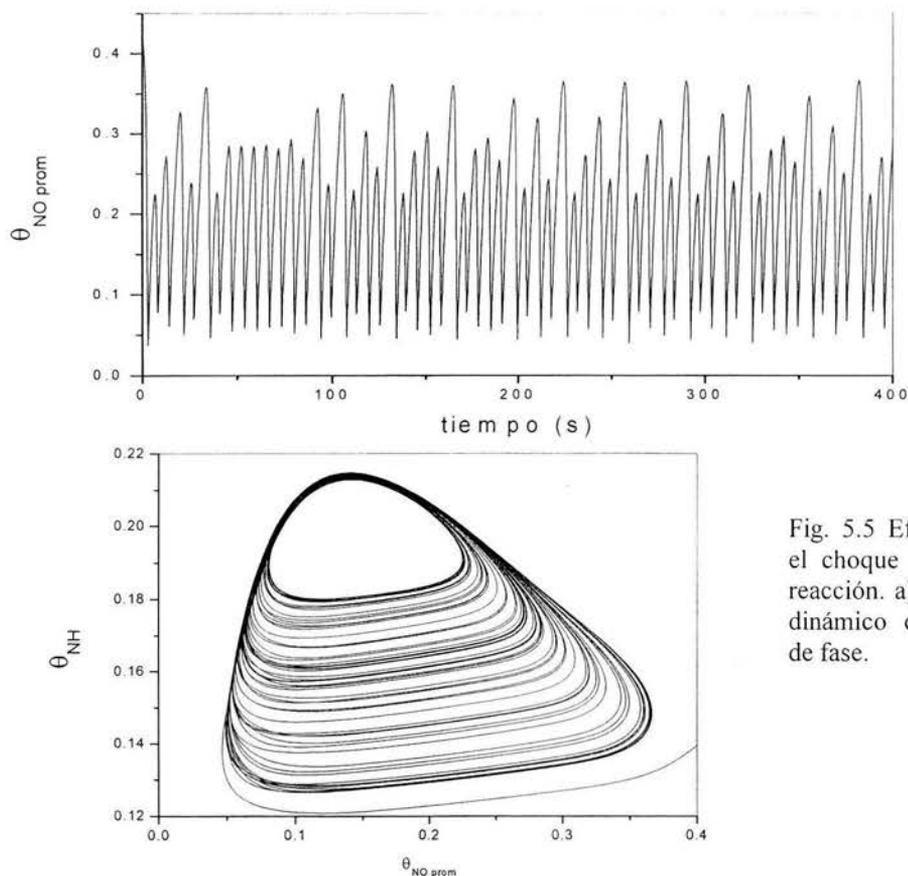


Fig. 5.5 Efecto obtenido por el choque de los frentes de reacción. a). Comportamiento dinámico caótico. b). Plano de fase.

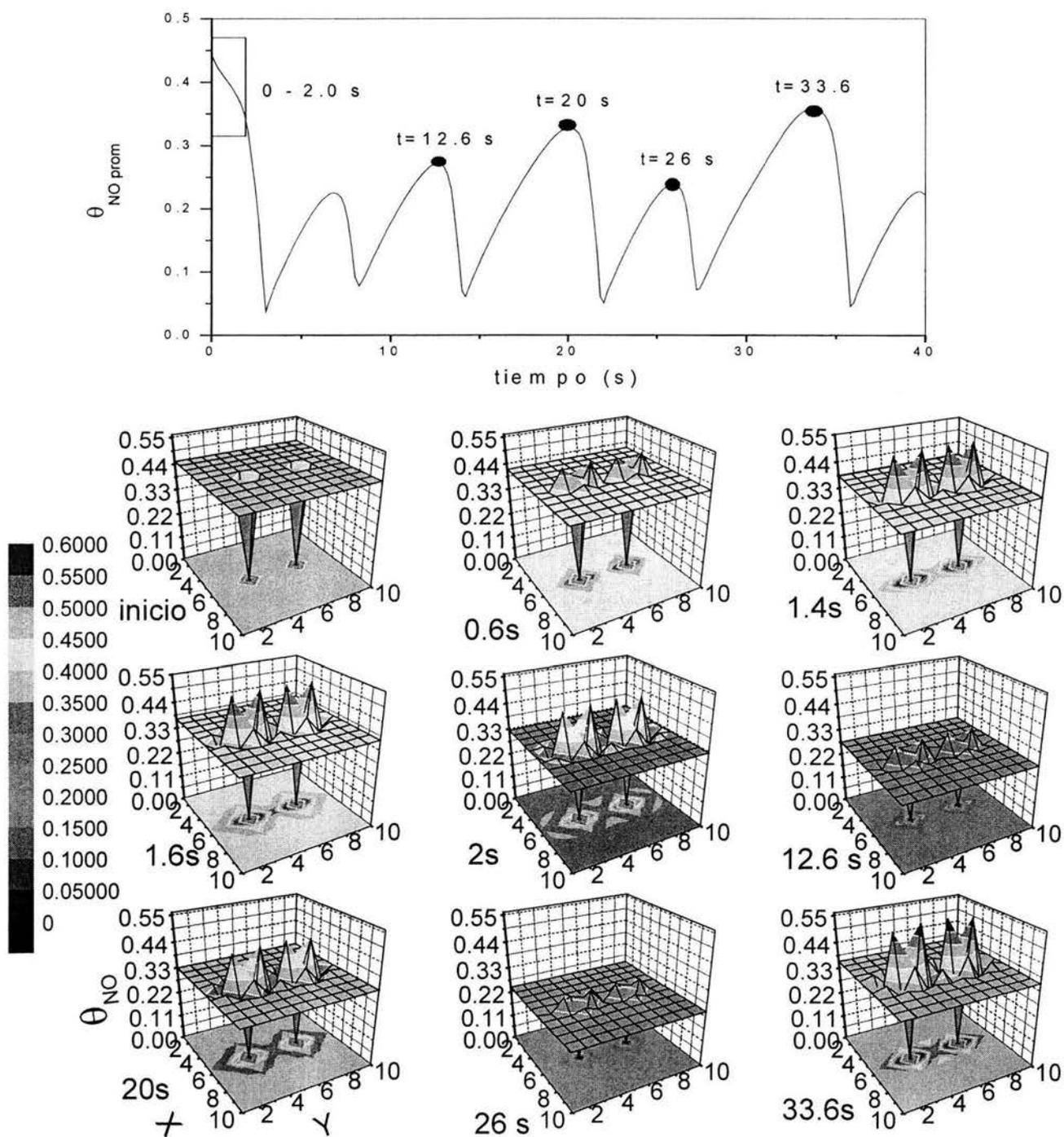


Fig. 5.6 ampliación de un intervalo de estudio y observación de las instantáneas que muestran el choque de ondas elástico para diversos valores de tiempo. Los puntos de la gráfica dinámica son observados en las diversas mallas indicando los tiempos, el choque es notable en 1.4, 1.6, 2, 20 y 33.6 seg.



## Simulación Monte Carlo.

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, las reacciones catalíticas estudiadas son modeladas en campo medio a través de ecuaciones diferenciales, esto implica una descripción promedio e ignoran las fluctuaciones espaciales. Esto puede mejorarse por el uso de simulaciones tipo Monte Carlo, donde los ambientes de cada molécula pueden tomarse en cuenta. Estas simulaciones han tenido un gran desarrollo desde el trabajo de Ziff et al (1986) en una reacción irreversible tipo monómero-dímero, que ejemplificaba de manera simple la oxidación de CO. Este modelo, no mostraba oscilaciones, solo una región reactiva. Simulaciones un poco más refinadas han usado el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para incluir la reconstrucción de la fase del catalizador, inducida por el adsorbato (Wu y Kapral, 1992, Danielack et al, 1996, Zhadov, 1999). Es precisamente este mecanismo de reconstrucción de fase,  $\text{hex} \leftrightarrow 1 \times 1$ , lo que origina las oscilaciones. Por ello, en el presente capítulo discutiremos primeramente el modelo extendido de Makkev y Niewenhuys (1998b) en campo medio con el propósito de mencionar la forma de incorporar la transición de fases. Posteriormente mencionaremos cómo implementar una simulación Monte Carlo para la reacción de reducción del NO objeto de estudio del presente capítulo.

### 6.1 Modelo de Makkev y Niewenhuys extendido.

El modelo original de Makkev y Niewenhuys (1998a) fue modificado bajo las siguientes consideraciones: las ecuaciones utilizadas y presentadas en el capítulo 3 (ecs. 3.1-3.6) poseen las siguientes constantes de reacción  $k_2$  y  $k_4-k_{11}$ ; en el modelo extendido, estas constantes son divididas entre  $\theta(t)$  (fracción de la superficie en la fase  $1 \times 1$ ) pues la reacción se lleva a cabo solo en esta fase. Además se considera la participación de la fase HEX (ver secc. 2.1 y 2.2) representada por  $\theta^h(t)$ , y solo la especie NO se adsorbe en esta fase. De esta manera la ODE que representa el comportamiento del NO en la fase HEX representada por  $\theta_{NO}^h$  es:

$$\frac{d\theta_{NO}^h}{dt} = k_{16} S_{NO} p_{NO} (\theta^h - \theta_{NO}^h) - k_{17} - k_{18} \theta_{NO}^h \theta \quad (6.1)$$

El último término de la ecuación anterior y que contiene  $k_{18}$ , se suma a la ecuación 3.1. Finalmente se considera la ODE para el comportamiento total de la fase  $1 \times 1$ :

$$\frac{d\theta}{dt} = \begin{cases} \frac{\theta_{NO}}{dt} & \frac{\theta_{NO}}{dt} > 0 \text{ y } \theta_{NO} \geq \theta_{\theta_g} \\ -k_{19}(1-c)(\theta - \theta_{def}\theta^h) & \theta > \theta_{def}\theta^h \text{ y } c < 1 \\ 0 & \text{si ocurre otra cosa} \end{cases} \quad (6.2)$$

Bajo las siguientes definiciones

$$1 = \theta + \theta^h$$

$$\theta^* = \theta - \theta_{NO} - \theta_H - \theta_N - \theta_O - \theta_{NH} - \theta_{NH_3}$$

$$I_\alpha = \left\{ \frac{\theta^*}{\theta} + \sum_{p=1}^6 \frac{\theta_p}{\theta} \exp\left[\frac{\varepsilon_{\alpha p}}{RT}\right] \right\}^{m\alpha} \quad \alpha = 3(N), 4(O), 5(NH) \text{ y } 6(NH_3) \quad (6.3)$$

$$c = \sum_{p=1}^5 \frac{\theta_p}{\theta \theta_p^{crit}}$$

La ODE (6.2) depende de  $\theta_g$ ,  $\theta_{def}$  y  $c$ ; los primeros 2 parámetros se refieren a los defectos existentes en la superficie (ver tabla 3.2 del capítulo 3). El valor de  $c$  (Ec. 6.3) es función de valores críticos de cobertura. Experimentalmente se ha detectado una cobertura llamada crítica. Si ésta es alcanzada por las especies adsorbidas o desorbidas en la superficie catalítica se lleva a cabo una reorientación de sus átomos y por lo tanto su estructura cristalográfica superficial cambia. Autores como Thiel et al. (1983) y Griffiths et al. (1984) utilizan LEED (Difracción Electrónica de Baja Energía) para monitorear los cambios estructurales en la superficie durante la desorción de las especies; al registrar la intensidad se determina esta cobertura crítica.

Realizamos de nuevo la resolución numérica (caso homogéneo) para encontrar las oscilaciones múltiples. El modelo de transición de fases fue comparado con los resultados del capítulo 3 y nuestra conclusión es que las simulaciones realizadas no mejoran la predicción en un grado que permita la sustitución del modelo homogéneo sin cambio de fase. En realidad, al cambiar las condiciones de operación se muestran comportamientos divergentes, sobre todo en las temperaturas donde el desdoblamiento de periodo solo presenta periodo simple, doble y caos; las oscilaciones son extremadamente sensibles a los valores  $\theta_{crit}$ . De hecho, en las simulaciones elaboradas se observan periodos iniciales de 8 y 4 pero al transcurrir el tiempo se estabilizan en periodo doble. Al parecer la definición de  $c$  (ec. 6.3) en la ODE (6.1) limita el desdoblamiento de los periodos. Una prueba de lo anterior se presenta con los modelos de Lombardo (1993) y Gruyters (1996), pues una definición parecida a  $c$ , no permite la aparición de multiperiodos. De hecho ambos autores sólo presentan oscilaciones sencillas en sus modelos, como se mencionó en la sección 2.2.

Una prueba adicional a lo anterior se presentó en una simulación donde los valores de cobertura crítica fueron asignados  $\theta_{crit} = 0.4$ . Como la mayoría de valores iniciales caen por debajo de estos valores críticos, la dinámica muestra un estado estacionario donde la fase HEX aumenta y se estabiliza. Este fenómeno se conoce como envenenamiento por reconstrucción de acuerdo a lo establecido por Hegedus y Mc Cabe (1980). La figura 6.1 muestra que, bajo estas condiciones la superficie se encuentra en su mayoría en la fase HEX

Para diversos valores de  $\theta_{crit}$  el comportamiento resultó caótico, se calcularon los exponentes de Liapunov mediante el algoritmo de Wolf (1985) para los comportamientos mencionados en el modelo de dos fases. Los resultados se muestran en la tabla 6.1.

**Tabla 6.1 resultados obtenidos con la modificación de los valores críticos.**

Valores de $\theta_p^{crit}$	Relación de $p_{H_2}/p_{NO}$	Comportamiento observado	Exponente de Liapunov
$\theta_{NO}^{crit} = \theta_H^{crit} = \theta_O^{crit} = \theta_N^{crit} = \theta_{NH}^{crit} = 0.25$	2.815	caos	0.1195
$\theta_{NO}^{crit} = \theta_H^{crit} = \theta_{NH}^{crit} = 0.25; \theta_O^{crit} = \theta_N^{crit} = 0.4$	2.808	caos	0.128
$\theta_{NO}^{crit} = \theta_H^{crit} = \theta_O^{crit} = \theta_N^{crit} = \theta_{NH}^{crit} = 0.4$	Valores varios en las vecindades anteriores.	Estado estacionario, predomina la fase HEX.	Estado estacionario, exponente negativo

El modelo que no considera transformación de fases (autocatalítico) es mejor que el presentado en esta sección consideramos que puede modificarse la definición de  $c$  para mejorar las predicciones del modelo.

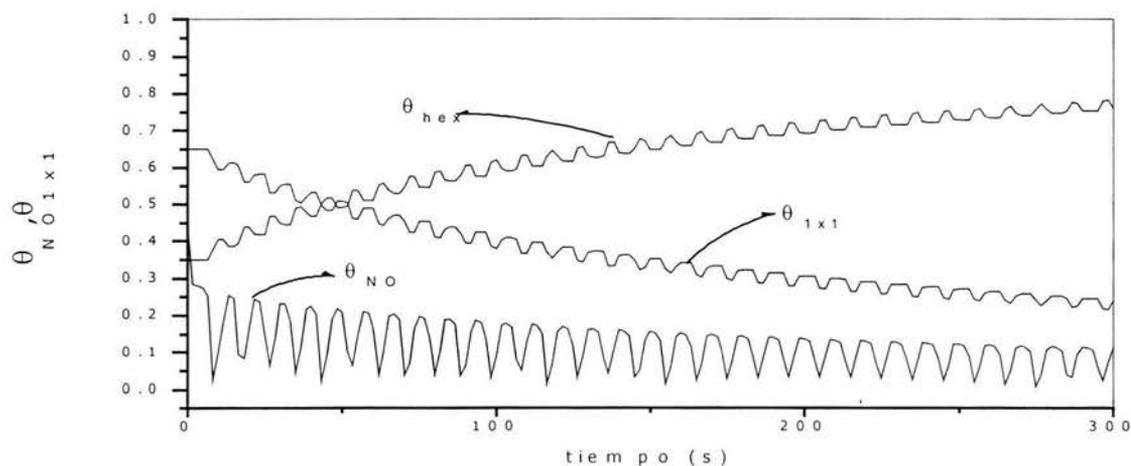


Fig. 6.1. Envenenamiento por reconstrucción  $T = 459.15K$ , y diferentes relaciones de presión, todos los valores de  $\theta_{crit}^i = 0.40$ .

## 6.2 Simulación Monte Carlo.

Generalmente las simulaciones en los sistemas catalítico oscilantes se tratan con modelos de EDO's. Esta aproximación de campo medio ó promedio en el tiempo, no permite visualizar acontecimientos experimentales descritos continuamente en la literatura. Por ejemplo en la reacción  $\text{CO} + \text{O}_2$  los reactantes forman islas ó conglomerados de moléculas sobre la superficie del catalizador, en las fronteras de estas distribuciones se lleva acabo la reacción. Lo anterior se ha confirmado por medio de mediciones STM (microscopia de barrido de túnel) in situ.

Las limitaciones del campo medio arriba mencionadas pueden ser evitadas si se utilizan modelos probabilísticos del tipo Monte Carlo (MC) ó autómatas celulares. De este modo se toman en cuenta los estados de la superficie del catalizador, de acuerdo a los eventos establecidos por los mecanismos considerados.

Aunque, el método MC se aplica comúnmente al modelado de sistemas en equilibrio, actualmente se usa para estudiar fenómenos dinámicos. En la literatura ésta variante se conoce como Monte Carlo dependiente del tiempo ó Monte Carlo dinámico (DMC). Para lograr el objetivo mencionado el DMC debe satisfacer las condiciones de los sistemas Hamiltonianos. En este sentido Fichthorn y Weinberg (1991) establecen 3 criterios:

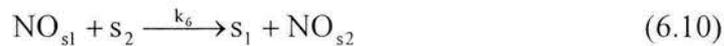
1. Las probabilidades a utilizar (de transición en el tiempo) deben reflejar una jerarquía dinámica; ésto es, la probabilidad mayor refleja un comportamiento en mayor proporción.
2. Deben satisfacerse los criterios de balance de materia y energía.
3. Los incrementos de tiempo para los diversos eventos deben formularse correctamente en términos de la cinética a escala microscópica del sistema; de este modo, se logra una independencia efectiva de los eventos participantes.

De esta forma el DMC simula adecuadamente un proceso Poisson; ésto es importante pues, al cumplirse lo anterior, los comportamiento dinámicos se mantienen como sistemas Hamiltonianos.

Estos eventos forman el algoritmo y pueden implementarse en simulaciones por computadora. Como mencionamos anteriormente, este tipo de trabajos ha tenido éxito considerable desde los primeros trabajos reportados (Ziff et al., 1986) referentes a la reacción de oxidación del CO sobre superficies metálicas. Posteriormente, diversos autores incorporaron la reconstrucción de la superficie mediante la inducción de un adsorbato. Los comportamientos de las coberturas de reactivos y velocidad de reacción durante las oscilaciones son exitosamente reproducidos si se comparan con los resultados experimentales.

Es importante mencionar que los tiempos de simulación son de tal escala que los eventos de adsorción, desorción, reacción en la superficie y reconstrucción de fase se presentan de uno en uno. Esto se conoce como paso de tiempo Monte Carlo (MC), el cual es proporcional al tiempo real; otra limitación a la anteriormente mencionada se presenta en los tamaños de malla usados para representar la superficie, debido a insuficiencias en la capacidad de cómputo. No obstante las limitaciones anteriores, la simulación MC es una herramienta poderosa que permite la adecuada exploración de los comportamientos complejos de los sistemas catalíticos.

Para la simulación de la reacción  $\text{NO} + \text{H}_2$ , considerar el mecanismo de Makkev y Niewenhuys requiere el mecanismo complejo consistente de los 18 pasos que consideran los autores mencionados, en lugar de esto consideramos un mecanismo de naturaleza más simple consistente en:



Recordemos que  $\text{s}$  representa los sitios activos. La ecuación 6.9 no será considerada explícitamente en el algoritmo por ser un proceso rápido en comparación con las demás reacciones. La difusión del NO será considerada por saltos de esta especie ubicada en el nodo  $r$ , solamente si los sitios vecinos a  $r$  están vacíos y de esta forma el NO avanzará en la malla del sitio  $\text{s}_1$  al  $\text{s}_2$  (ecuación 6.10).

El método DMC utiliza la siguiente ecuación maestra (Fichthorn y Weinberg 1991):

$$\frac{dp_{\text{Ixl}}}{dt} = \sum_{\text{HEX}} (W_{\text{HEX} \rightarrow \text{Ixl}} P_{\text{HEX}} - W_{\text{Ixl} \rightarrow \text{HEX}} P_{\text{Ixl}}) \quad (6.12)$$

$p_{\text{HEX}}$  ( $p_{1 \times 1}$ ) es la probabilidad de encontrar el sistema en la configuración HEX (1x1), las  $W_i$  son las probabilidades de transición por unidad de tiempo para los diferentes procesos como adsorción, desorción, etc.

Las simulaciones para nuestra reacción en particular se llevaron de acuerdo a las siguientes consideraciones: dos mallas de 300x300 sitios con condiciones frontera periódicas; cada sitio ó nodo se rodea por 8 sitios cercanos (conocido como la vecindad de Moore ó los 8 vecinos más cercanos); una de las mallas (identificada como  $L_s$ ) representa la diferentes fases los sitios designados con el número 0 corresponden a la fase HEX, y los sitios con el dígito 1 representan a la fase 1x1. La malla restante (identificada como  $L_a$ ) representa los procesos que se llevan a cabo sobre la siguiente regla: 0 representa los sitios vacíos, 1 representa los sitios ocupados por NO, el número 2 representa los sitios ocupados por H y el dígito 3 representa los lugares ocupados con O.

Las especies adsorbidas en el nodo  $r$  pueden reaccionar con especies en los 8 sitios vecinos denominados  $N(r)$  definido como la vecindad de Moore. Esta simulación ya ha sido empleada anteriormente por Chávez et al (2000) en la oxidación del CO.

De esta forma se consideran 5 procesos posibles: Adsorción ( $k_1$  y  $k_3$ ), desorción ( $k_2$  y  $k_4$  estos pasos para las especies  $H_2$  y NO) disociación del NO ( $k_5$ ), difusión ( $k_6$ ) y reacción química ( $k_7$ ); por tanto un conjunto de constantes  $\mathbf{k}^h = (k_1^h, \dots, k_5^h, k_6^h, k_7^h)$ , donde el superíndice  $h$  asocia el conjunto a la fase HEX. De forma similar se define:  $\mathbf{k}^l = (k_1^l, \dots, k_5^l, k_6^l, k_7^l)$  para la fase 1x1. Los valores de estas constantes se presentan en la tabla 6.1.

Las velocidades de adsorción del  $H_2$  ( $k_3$ ) y NO ( $k_1$ ) son proporcionales a  $p_{H_2}$  y  $p_{NO}$  respectivamente y  $R_p = p_{H_2} / p_{NO}$  de la misma forma que se definió en la sección 3.2.

**Tabla 6.1.** Valores de las constantes utilizados en las simulaciones.

	h	l
$k_1$	0	0.4
$k_2$	0	0
$k_3$	0.01	0.01
$k_4$	0.001	0.001
$k_5$	0	0.01
$k_6$	5	5
$k_7$	0	0.001

El conjunto de las velocidades de reacción define las probabilidades de la siguiente forma:

$$W_i = \frac{k_i}{\sum k_i} \quad (6.13)$$

Existen varios métodos para resolver la ecuación 6.12. Nosotros utilizamos el siguiente algoritmo:

1. Se selecciona un nodo al azar.
2. Se selecciona un proceso con la probabilidad  $W_i$ .
3. En caso de elegir procesos como: adsorción / desorción de hidrógeno, reacción química ó difusión en la superficie, es necesario considerar un nodo vecino para que el proceso se pueda realizar.
4. Si el proceso seleccionado es estéricamente posible entonces se lleva a cabo y se actualizan las coberturas en la superficie ( $\theta_i$ ), de lo contrario, inicia de nuevo en el paso 1. Al seleccionar transformación de fase se lleva a cabo mediante los siguientes mecanismos donde  $n_{NO}(r)$  es el número de moléculas de NO adsorbido en la vecindad del nodo sobre la malla (La) y  $n(1x1)(r)$  es el número de sitios de la vecindad del nodo  $r$  en la malla (Ls) con una estructura 1x1. Bajo las definiciones anteriores, se establecen 4 pasos básicos:
  - a). **Mecanismo de formación de la fase 1x1.** Si todos los nodos de la vecindad de Moore  $N(r)$  en la malla (La) están en la fase HEX y  $n_{NO}(r) = 9$  (el nodo base  $r$  más sus 8 vecinos), entonces el nodo  $r$  cambia a la fase 1x1.
  - b). **Mecanismo de crecimiento de la fase 1x1.** Si el nodo  $r$  esta en la fase HEX y  $n_{NO}(r) > r_{max}$ , entonces el nodo  $r$  cambia a la fase 1x1 con probabilidad  $n(1x1)(r) / 9$ .  $r_{max}$  es un parámetro que representa la más baja cobertura necesaria para que la fase (1x1) siga creciendo, el valor usado para las simulaciones es 4.
  - c). **Mecanismo de formación de la fase HEX.** Si todos los nodos en  $N(r)$  sobre (La) están en la fase 1x1 y  $n_{NO}(r) = 0$ , entonces el nodo  $r$  cambia a la fase HEX.
  - d). **Mecanismo de crecimiento de la fase HEX.** Si el nodo  $r$  esta en la fase 1x1 y  $n_{NO}(r) < r_{min}$ , entonces el nodo  $r$  cambia a la fase HEX con una probabilidad  $1 - n(1x1)(r) / 9$ .  $r_{min}$  es un parámetro que representa la más alta cobertura necesaria para que la fase HEX siga creciendo, el valor usada para las simulaciones es 4.

Las transformaciones de fase descritas en esta forma emulan los procesos reales. En las simulaciones llevadas a cabo se tomó el valor de  $R_p$  como parámetro de control.

La figura 6.2 muestra las oscilaciones de la producción del  $H_2O$  para diferentes valores de  $R_p$ . La disminución de este valor modifica el periodo de oscilación de sencillo, doble a caótico, las simulaciones realizadas no muestran tendencias de la presencia de otro periodo intermedio entre el doble y el caótico.

La figura 6.3a muestra el comportamiento de las oscilaciones simples para las especies  $\theta_{NO}$ ,  $\theta_O$  y  $\theta_H$ , las dos primeras mencionadas se encuentran en fase y el último fuera

de fase, de hecho esto está en sintonía con el comportamiento del modelo de Makkev y Niewenhuis (1998a). La figura 6.3b muestra la cobertura de la fase 1x1 y la producción de  $H_2O$ , es de notarse que el máximo de  $\theta$ , coincide con los mínimos de producción de agua, esto indica que los máximos en la fase HEX coinciden con la máxima producción de  $H_2O$ . Estos detalles no son descritos en los reportes experimentales, sin embargo este hecho ha sido establecido en reacciones similares como  $NO + CO /Pt(100)$  donde se presenta el mismo comportamiento aquí observado (Veser e Imbihl 1994).

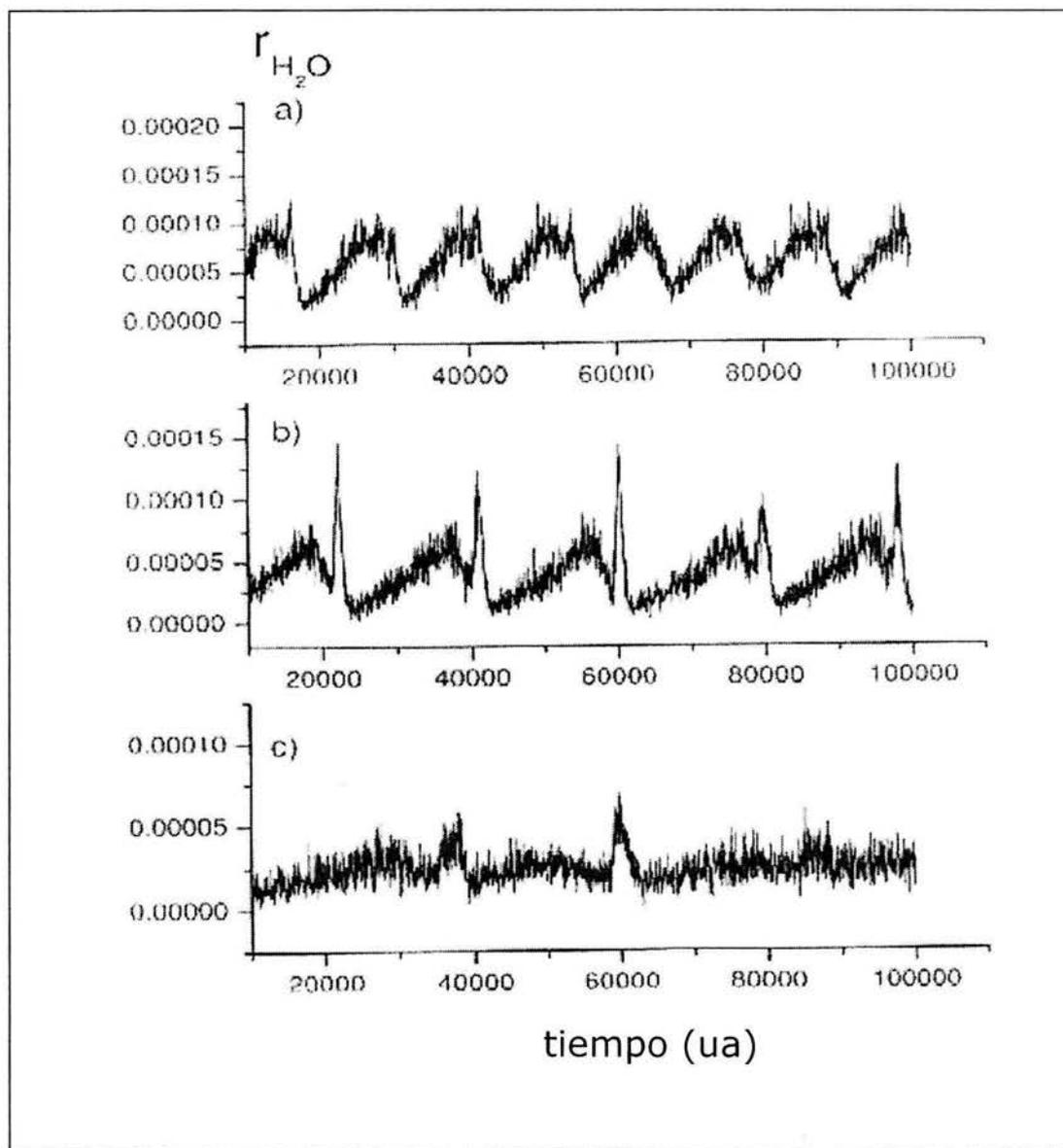


Fig. 6.2 Producción del  $H_2O$  vs. tiempo (pasos de simulación), para tres diferentes valores de R: a).  $R = 0.003$  periodo uno. B).  $R = 0.002$  periodo 2 y c).  $R = 0.0008$  caótico.

La Fig. 6.4 a-f muestra las instantáneas de las diversas especies y las fases correspondientes a diversos tiempos, el primero de ellos corresponde a 50000 uas (unidades arbitrarias) y coincide con el máximo en la producción de  $H_2O$ . Es visible en estas fotos el crecimiento de la fase 1x1 por nucleación de las zonas (el aumento de la regiones negras lo confirma).

En la columna de la izquierda (6.4a, c y e) se muestran las coberturas para las especies ( $\theta_{NO}=0.13$ ,  $\theta_O=0.25$  y  $\theta_H=0.22$ , Fig. 6.4 a), ( $\theta_{NO}=0.22$ ,  $\theta_O=0.27$  y  $\theta_H=0.22$ , Fig. 6.4 c) y ( $\theta_{NO}=0.32$ ,  $\theta_O=0.36$  y  $\theta_H=0.16$ , Fig. 6.4 e) respectivamente. La Fig. 6.4a muestra una distribución aleatoria de NO(gris oscuro), H(gris claro) y O(negro), en condiciones de la máxima producción de  $H_2O$ . Al transcurrir el tiempo, la formación de islas va en aumento (ver columna derecha Fig. 6.4b, d y f) y es proporcional al crecimiento de la fase 1x1 representado por las áreas oscuras. Finalmente, la Fig. 6.4f muestra el máximo de fase reconstruida 1x1.

Los resultados anteriores permiten pues correlacionar los recubrimientos superficiales de las diferentes especies y la fracción de sitios hex o 1x1 con la producción de  $H_2O$ . También observamos la formación de islas durante el ciclo oscilatorio, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales. En la simulación MC no fue posible observar desdoblamiento de período más allá del período 2. Esto es posiblemente debido a que no es suficiente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (adsorción-desorción-reacción), sino que hay que tomar en cuenta algún efecto no lineal como interacciones entre los adsorbatos, pero esto no es fácil ni evidente de implementar en una simulación MC.

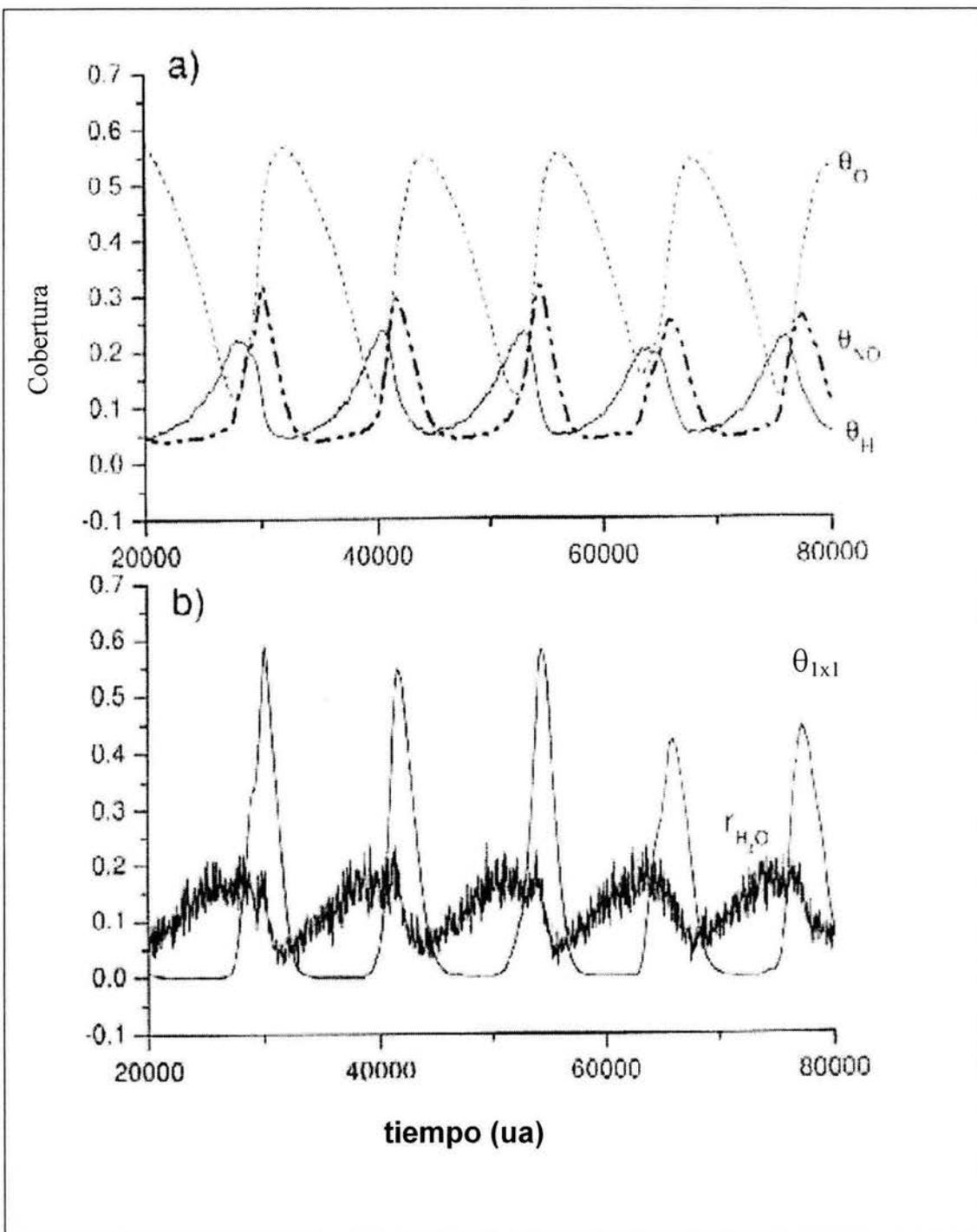


Fig. 6.3 Comportamiento oscilatorio dinámico para  $R=0.003$ : a). Oscilaciones de las diversas especies presentes en la superficie del catalizador. b). Comportamiento de la fase 1x1 (líneas delgadas) frente a la producción de agua (ésta, fue ampliada por una escala de 1000)

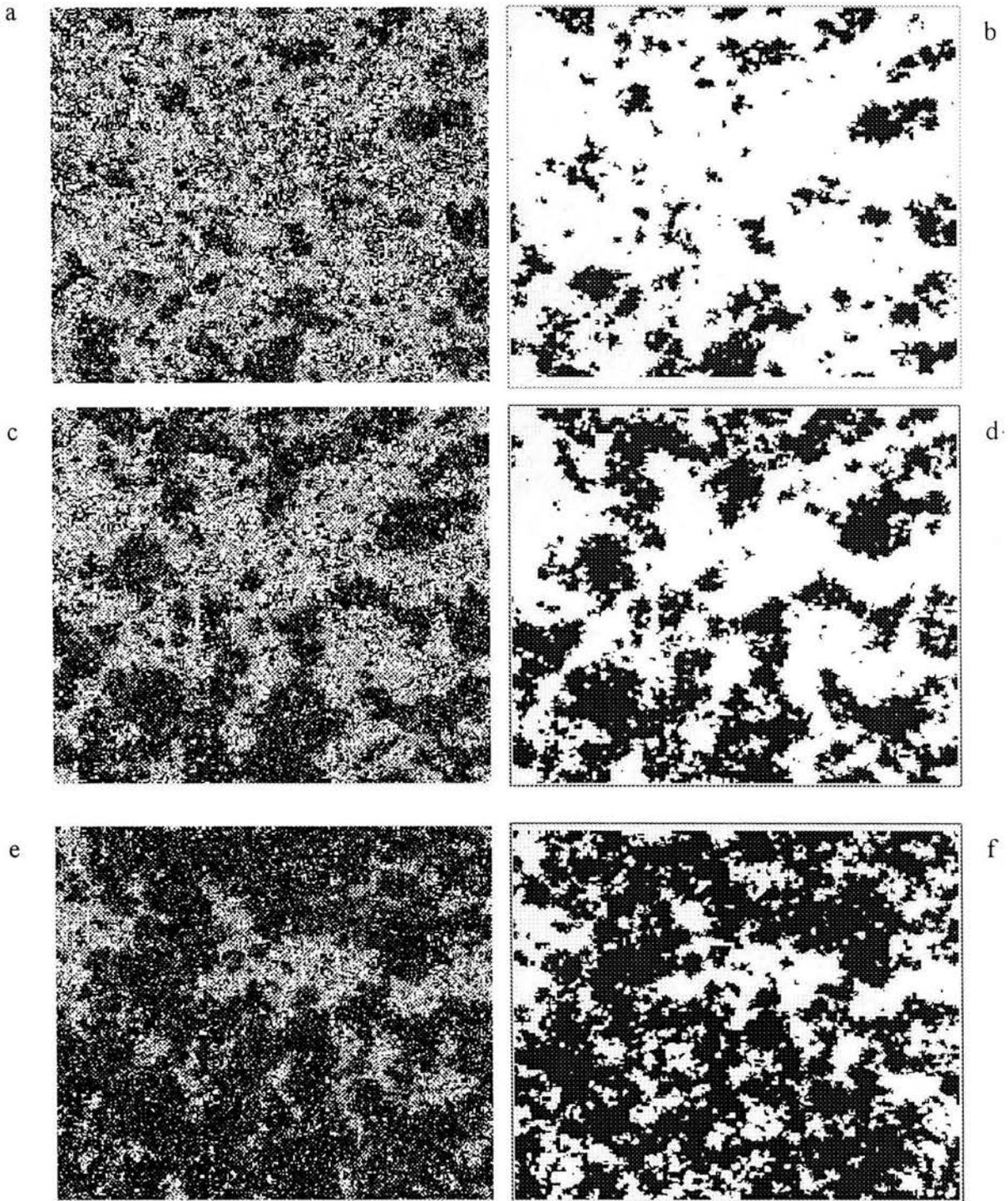


Fig. 6.4 (a-f). Evolución temporal de las especies (izquierda) y la fase ó sustrato (derecha) correspondiente a las series de tiempo de la figura 6.3. El tiempo inicial es 12500 uas con incrementos de 500 uas. Para la columna izquierda NO se muestra en gris oscuro, O en negro y H en gris claro. Para las fases (columna derecha) las regiones oscuras son de la fase 1x1 y las zonas blancas corresponden a la fase HEX.



## Conclusiones y perspectivas.

En este trabajo consideramos la reacción catalítica  $\text{NO} + \text{H}_2 / \text{Pt}(100)$  que ha sido estudiada principalmente de manera experimental en los últimos años. El modelo homogéneo de campo medio propuesto inicialmente por Makkev y Niewenhuis (1998a) muestra un desdoblamiento de periodo si se disminuye la relación de presiones ( $R_p$ ) ó se disminuye la presión del  $\text{H}_2$ , que está de acuerdo con los resultados experimentales y muestra la llamada “explosión de superficie” o producción explosiva de  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Se mostró que en las cercanías del punto crítico la dependencia de la amplitud de las oscilaciones tiene una bifurcación de Hopf subcrítica. Si al modelo se le adiciona una fracción correspondiente al bloqueo de sitios ( $\theta_d$ ) aumentándola constantemente, se presenta un efecto contrario al desdoblamiento de periodos como función de las relaciones de presión, este antidesdoblamiento llega hasta el periodo uno y aumenta la amplitud de las oscilaciones hasta llegar al estado estacionario. Esta es una predicción de nuestros cálculos, desafortunadamente no existen reportes en este sentido, sin embargo pudiera experimentarse creando defectos por anillado.

Una de las principales contribuciones del presente trabajo es la modificación del modelo de Makkev Niewenhuis (1998a) de campo medio y descrito por EDO's para incluir su dependencia espacial. Esto origina un sistema mixto (EDP + ODE) muy complejo de naturaleza no lineal y con pocas referencias en la literatura. Sin embargo la implementación del método de las líneas nos permitió resolver el sistema mencionado. Hecho lo anterior, mostramos que la difusión es anisotrópica en una razón (1 : 3.85), en la literatura se maneja un valor de 4, por ejemplo en (Makkev et al. 2001). De este modo puede construirse un diagrama de fases tridimensional donde las coordenadas ( $R$ ,  $\theta_d$ ,  $D$ ) ubican el estado del oscilador.

Cuando se agregan defectos puntuales al modelo en dos dimensiones su comportamiento es coherente con el modelo de campo medio original, pues al aumento de estos, desaparecen las oscilaciones múltiples. Sin embargo considerar que solo la especie NO se difunde y posteriormente considerar que tanto NO y H lo hacen, no generó los patrones de reacción difusión reportados en la literatura.

Para observar los patrones en la malla son necesarios los defectos, pues alrededor de estos se observan las diferencias de concentración que genera el movimiento de los frentes de forma elíptica, esto es observado por el uso de técnicas microscópicas como (PEMM),

(LEMM) y (MEM). Este antecedente nos llevo a una búsqueda adicional de información que finalmente fue exitosa, pues encontramos la formulación teórica de Tamaro y Evans; y la aplicación de Makeev e Imbihl, que consideran de manera fenomenológica estos coeficientes de inhibición de una forma simplificada. Aunque la implementación de lo anterior afectó los códigos, las tolerancias y el tiempo de computo.

Sin embargo, la simulación de los patrones elipsoidales mediante las teorías mencionadas, fue realizada con éxito al considerar la difusión de dos especies en la malla (NO y H), pero tomando en cuenta la interferencia mutua de las dos especies que no se difunden de manera libre, pues ambas se estorban si se encuentran viajando en la malla. A diferencia del modelo homogéneo y su modificación para dos direcciones, este último tratamiento muestra que la malla con difusión multicomponente es muy sensible a los defectos, pues sólo se requieren 5/121 defectos para pasar al estado estacionario. Esto reafirma que las interacciones laterales están jugando su papel en el modelo.

El modelo de Makeev Niewenhuys (1998b) basado en la transformación de fases  $\text{hex} \leftrightarrow 1 \times 1$ , y que también calculamos, no consigue sustituir al modelo original pues la ODE con condiciones que considera la reconstrucción de fases modula fuertemente el comportamiento multiperiodo y así fue observado en las simulaciones en VISSIM.

Para completar nuestro estudio consideramos una simulación Monte Carlo, que toma en cuenta básicamente el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood: adsorción-desorción, difusión de las especies y reacción química entre las especies adsorbidas. En este tratamiento sí es necesario considerar el mecanismo de transformación de fases para generar oscilaciones. El método Monte Carlo aplicado a nuestra problemática predice adecuadamente la producción del  $\text{H}_2\text{O}$  generado en la reacción, así como las fracciones de cada una de las fases presentes y la formación de las islas de reactivos, y los comportamientos oscilatorios e incluso el comportamiento caótico. Sin embargo al igual que en el modelo de transformación de fases de ODE's, solo se generan oscilaciones simples, dobles y caos, pero no mayores oscilaciones. Esto puede deberse a que el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood es muy sencillo, pero no es fácil ni evidente implementar reglas que tomen en cuenta interacciones no-lineales, como es el caso de las ODE's. Un aumento de reacciones en el mecanismo, puede traer un problema excesivamente complicado y obviamente incrementar el tiempo de cómputo.

A diferencia de otros estudios donde los modelos de campo medio y Monte Carlo son los mayormente utilizados, nosotros nos avocamos al estudio de estos fenómenos mediante EDP's a mayor nivel; éste es un campo relativamente nuevo y los reportes de este tratamiento datan de 1991, en ocasiones el tratamiento es sólo en una dirección.

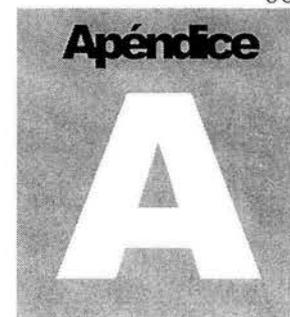
Finalmente, mencionamos que los futuros trabajos con respecto al presente estudio se pueden orientar hacia los siguientes aspectos:

1. Aumentar el número de especies a difundir en la malla. Tamaro y Evans (1998a y b) consideran el verdadero comportamiento en una malla a partir de la introducción de los componentes (supuestos) del tensor de difusiones (ver Capítulo 5). De esta

forma la simulación permitiría un bosquejo del comportamiento, para posteriormente experimentar con un antecedente y en forma controlada.

2. Realizar un estudio en el siguiente nivel de complejidad. Recordemos que en el capítulo 1 se consideran niveles de estudio. Por el momento nos ubicamos en el estudio de un monocristal (nivel 2, estudio isotérmico) así que considerar un policristal trae como consecuencia realizar el balance de energía y los parámetros necesarios como la difusividad térmica. También es de interés el estudio de un lecho catalítico y con consideraciones adecuadas estudiar lo que ocurre en un convertidor.
3. Realizar simulaciones con más de un modelo en EDP presente en la superficie de catalizador con el fin de observar comportamientos de los reactivos afines considerando selectividades y rendimientos.
4. En el ámbito numérico el método de las líneas se implementó con diferencias finitas por la facilidad de la implementación. En futuros trabajos se debe reemplazar este esquema por el uso de elemento finito ó funciones de peso que permitan una adecuada observación sobre aspectos como el choque simulado. Éste esquema permitirá un ahorro de nodos en las partes homogéneas y un mayor detalle en las partes con defectos donde el cambio del comportamiento es muy rápido. Si se utiliza el método adaptativo de las líneas, los nodos tienen movimiento, lo que permite un mejor algoritmo de cálculo.

En general, el estudio de reacciones químicas oscilantes muestra una riqueza extraordinaria que necesita estudios más detallados. Sería deseable poder combinar los aspectos teóricos y experimentales. Si bien es cierto que la reacción estudiada aquí implica una gran infraestructura en las microscopías, es posible el estudio de reacciones sencillas en gel, que no son tan complicadas de implementar. Es en esta dirección donde se podrían realizar estudios experimentales en México.



# Bases matemáticas para la teoría de sistemas dinámicos no lineales.

## A.1 Aproximación a un sistema dinámico no lineal mediante series de Taylor.

La evolución temporal de un sistema puede describirse por un sistema acoplado de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE's)

$$\frac{d\hat{x}}{dt} = \hat{F}(\hat{x}, \hat{p}) \quad (\text{a.1})$$

Donde  $\hat{x}$  representa el vector de variables de estado ó estados, el total de estas variables representa el espacio fase; el vector de parámetros  $p$  forma un espacio de parámetros de dimensión  $k$ , el sistema (a.1) es autónomo si  $F$  no depende explícitamente del tiempo. En el caso de dos variables, de (a.1) se obtiene:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= F_1(x_1, x_2, p) \\ \frac{dx_2}{dt} &= F_2(x_1, x_2, p) \end{aligned} \quad (\text{a.2})$$

Donde  $F_1$  y  $F_2$ , son funciones diferenciables y continuas. La solución de  $x_1(t)$  y  $x_2(t)$  de este sistema acoplado de dos dimensiones forma un conjunto de trayectorias. El plano de fase esta representado por  $x_1$  y  $x_2$ , la solución existente es una sola de acuerdo al teorema de Cauchy. La solución al sistema en estado estacionario proviene de:

$$\begin{aligned} 0 &= F_1(x_1, x_2, p) \\ 0 &= F_2(x_1, x_2, p) \end{aligned} \quad (\text{a.3})$$

Los puntos  $x_1^S$  y  $x_2^S$  son llamados puntos de equilibrio, puntos de estado estacionario, puntos de descanso, puntos fijos o puntos críticos. En dinámica no lineal se conocen como conjuntos límites.

El concepto de estabilidad es uno de los más importantes en dinámica no lineal, y se relaciona con el comportamiento del sistema cuando se somete a pequeñas perturbaciones y su alejamiento del estado estacionario. Si la perturbación decae a cero el sistema retorna al mismo estado y se describe como localmente estable. Si las perturbaciones son grandes el sistema se aleja del estado estacionario. Estas ideas básicas de estabilidad provienen de A. M. Lyapunov; por esta razón se conoce como estabilidad Lyapunov.

Sea  $\Delta \mathbf{x}$  el vector de pequeñas perturbaciones del sistema, el cual se encuentra en estado estacionario  $x_1^S$  y  $x_2^S$ .

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1^S \\ x_2^S \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \end{bmatrix} \quad (\text{a.4})$$

Para obtener la tasa de cambio de las perturbaciones se sustituye (a.4) en (a.2) pero expandida en series de Taylor de primer orden alrededor de  $\mathbf{x}^S$ .

$$\frac{d\hat{\mathbf{x}}}{dt} = \hat{\mathbf{F}}(\hat{\mathbf{x}}^S) + \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} \end{bmatrix}^S \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \end{bmatrix} \quad (\text{a.5})$$

Donde el superíndice  $s$  indica que las derivadas parciales son evaluadas en el estado estacionario, así pues es una aproximación lineal con la serie de Taylor, además  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^S)=0$ . De este modo se resuelve la aproximación del sistema por sumas de términos exponenciales:

$$\begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{\lambda_1 t} \\ e^{\lambda_2 t} \end{bmatrix} \quad (\text{a.6})$$

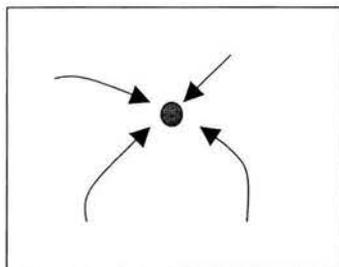
$\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las raíces de la ecuación característica ó valores propios del sistema:

$$\lambda^2 - \lambda \text{Tr}(J) + \det(J) = 0 \quad (\text{a.7})$$

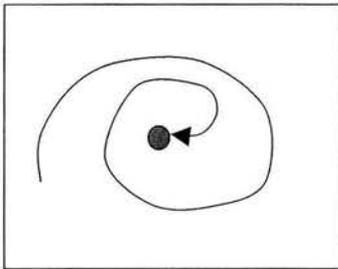
donde  $J$  es la matriz de derivadas parciales llamada matriz jacobiana (ec. a.5). Por medio de los valores propios es posible determinar la estabilidad del sistema, si  $\lambda_1$  o  $\lambda_2$  es positiva la solución crecerá sin estabilizarse, si ambas  $\lambda$  tienen valor negativo el estado será estable.

## A.2 Naturaleza de los valores propios.

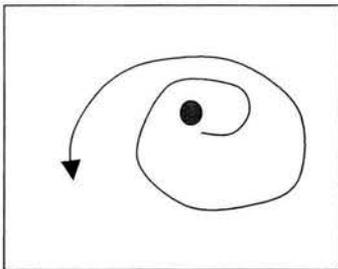
Scott y Gray (1990) realizan un análisis basado en la naturaleza de las soluciones de a.7, mediante la fórmula cuadrática, se consideran varias posibilidades para los signos de la traza ( $-\text{Tr}(J)$ ), el determinante ( $\text{Det}(J)$ ) y el discriminante ( $\text{Tr}(J)^2 - 4\text{det}(J)$ ) de la matriz jacobiana



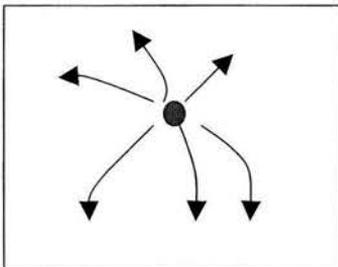
a)  $\text{Tr}(J) > 0$ ,  $\text{Det}(J) > 0$  y  $\text{Dis}(J) > 0$ . Ambos valores propios son reales negativos, cualquier perturbación disminuye y desaparece. El estado estacionario se conoce como **nodo estable** y los puntos vecinos serán conducidos a éste



b).  $\text{Tr}(J) < 0$ ,  $\text{Det}(J) > 0$  y  $\text{Dis}(J) < 0$ . Los valores propios son complejos conjugados con parte real negativa, así que las perturbaciones alcanzan el estado estacionario en forma oscilatoria, estos estados se conocen como **focos estables**.



c).  $\text{Tr}(J) > 0$ ,  $\text{Det}(J) > 0$  y  $\text{Dis}(J) < 0$ . Los valores propios son complejos conjugados con parte real positiva, así que las perturbaciones crecerán y se alejarán del estado estacionario en forma de espiral, se conocen como **focos inestables**



d).  $\text{Tr}(J) > 0$ ,  $\text{Det}(J) > 0$  y  $\text{Dis}(J) > 0$ . Ambos valores propios son reales y positivos, las perturbaciones crecerán y se alejarán del estado estacionario en forma exponencial, estos estados se conocen como **odos inestables**.

Fig. a.1 Representaciones de los planos de fase.

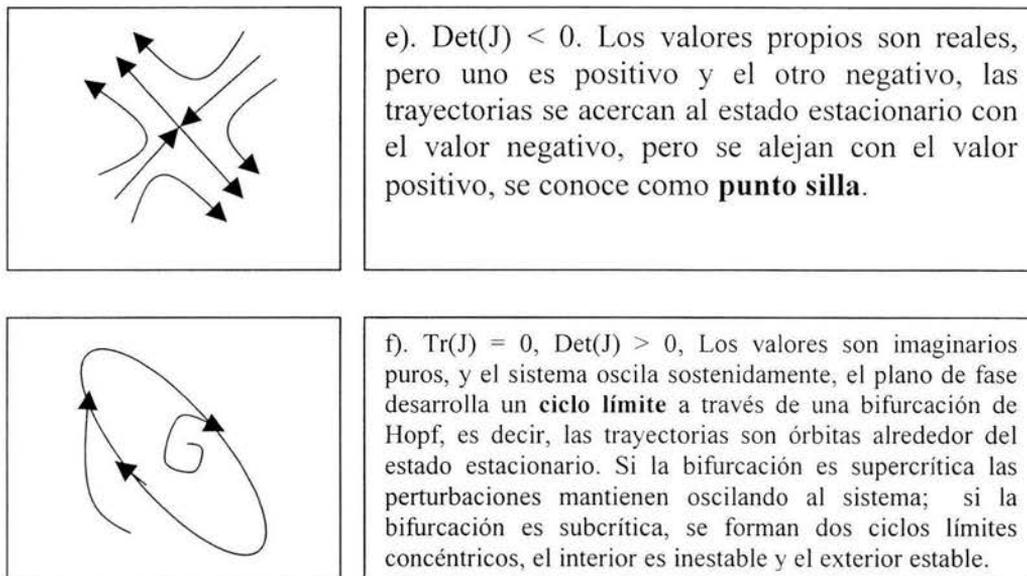


Fig. a.1 Representaciones de los planos de fase. (Continuación)

El comportamiento plasmado en la Fig. a.1, se hace extensivo a sistemas mayores de dos variables (Ec. a.2), lo importante es determinar el carácter del estado estacionario (conjunto límite) a partir del valor propio más positivo obtenido del respectivo jacobiano, pues sólo basta un valor positivo para que el sistema sea inestable.

Los sistemas no lineales poseen más de un conjunto límite o soluciones al sistema, y reciben el nombre de atractores; existen varios tipos: estados estacionarios, ciclos límite y atractores extraños. Los dos primeros tipos se encuentran en la Fig. a.1.

Sí un sistema tiene más de un atractor ó una solución asintóticamente estable, las condiciones iniciales del sistema evolucionarán preferentemente a uno de los atractores; estas regiones de preferencia se conocen como bases de atracción. La Fig. a.2 muestra un caso con dos atractores la línea punteada se conoce como separatriz, e indica que un sistema que inicia en la izquierda terminará en un ciclo límite, si el sistema inicia en la región derecha será atraído a un estado estacionario.

### A.3 Concepto de bifurcación y sus características.

Uno de los aspectos más importante en la teoría de los sistemas dinámicos no lineales es la definición de la bifurcación; esto es, la pérdida de estabilidad sobre una perturbación infinitesimal, un cambio cualitativo en el comportamiento del sistema ó de la estructura de la solución de la EDO por su misma naturaleza no lineal

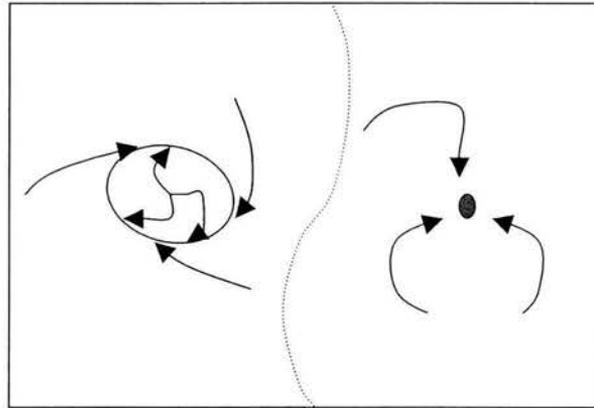


Fig. a.2 Dos atractores y su separatriz, evolucionan de acuerdo al sector donde inicien.

Debe considerarse que la matriz jacobiana depende del parámetro  $p$  (Ec. a.1) y puede ocasionar que varíen las características del estado estacionario.

Para el caso donde  $\text{Tr}(J) = 0$  para uno de los estados estacionarios degenerados por que el sistema pasa del parámetro  $p$  a un valor crítico  $p_0$ , la parte real cambia de signo y el estado estacionario cambia de un foco estable en  $p < p_0$  a un inestable en  $p > p_0$ . Durante la transición se observa un centro en el punto  $p = p_0$ . Esta bifurcación se llama bifurcación de Hopf y se muestra en la Fig. a.3.

Esta bifurcación es de las más comunes y ocasiona que el sistema pierda estabilidad, sin embargo es importante remarcar que en  $p=p_0$  aparece el comportamiento oscilatorio del sistema.

El diagrama de la variación en la estabilidad local y el carácter de los estados estacionarios depende de los valores  $(-\text{Tr}(J))$  y  $\text{Det}(J)$  y se muestra en la Fig. a.4.

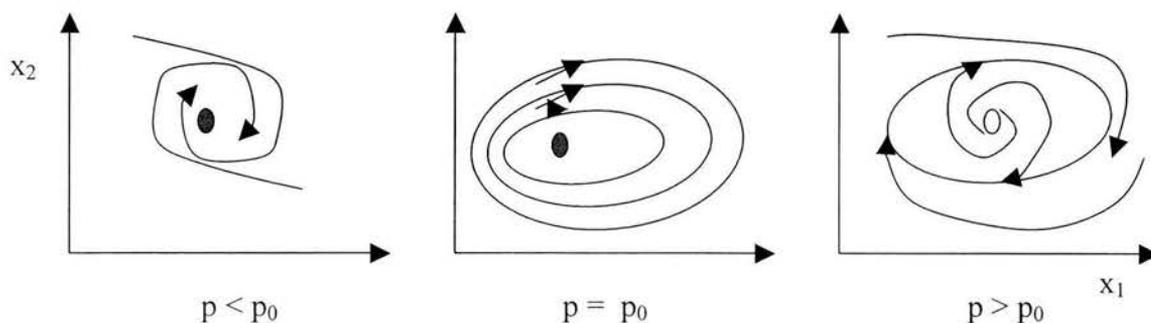


Fig. a.3 Transición de un foco estable a inestable mediante una bifurcación de Hopf

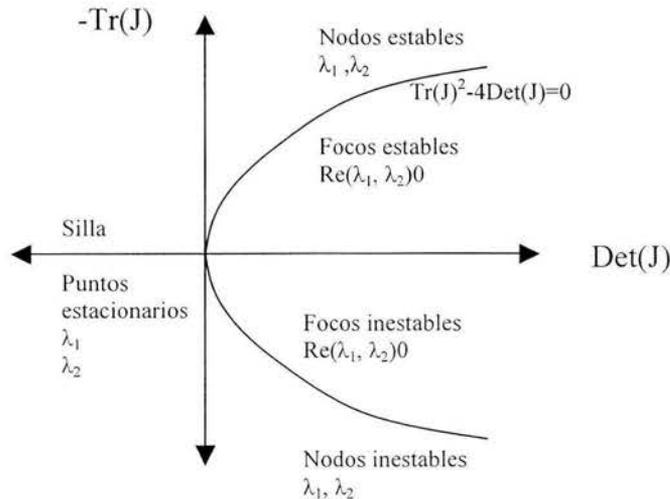


Fig. a.4. Diagrama de estabilidad local y la naturaleza de los estados estacionarios, en función de los valores  $\text{Tr}(J)$  y  $\text{Det}(J)$ .

Como puede observarse en la Fig. a.4, un foco estable (inestable) puede transformarse en un nodo estable (inestable) al cruzar la frontera  $\text{Tr}(J) - 4 \text{Det}(J) = 0$ . La bifurcación de Hopf se presenta en  $\text{Tr}(J) = 0$  y los cambios que se presentan se denominan bifurcación nodo silla (SN). Durante la bifurcación el número de estados estacionarios puede cambiar, y el sistema en estudio cambia totalmente.

Todos los estados y ciclos límites representan el retrato de fase del sistema, y estos se modifican si se presenta una bifurcación. Esta puede presentarse de forma local ó global. Las bifurcaciones locales se caracterizan por transformaciones de las trayectorias de fase en pequeñas regiones del espacio fase y pueden ser descritas por la Ec. a.5.

Las bifurcaciones globales modifican la estructura de las órbitas de una región extendida del espacio fase. El éxito de la linealización para este tipo de sistemas depende de la ubicación de ésta, Ejemplos tipo de este comportamiento son las formaciones y destrucciones de órbitas homoclínicas y heteroclínicas.

Una órbita heteroclínica es una trayectoria de fase que conecta dos sillas (Fig. a.5a), puede unir una silla a un nodo y viceversa. La órbita homoclínica conecta un punto silla a sí mismo (ver Fig. a.5b).

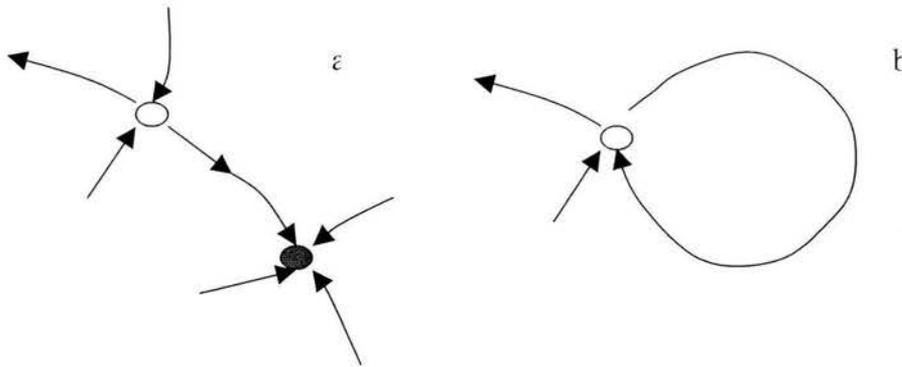


Fig. a.5 a) Órbita heteroclínica y b) Órbita homoclínica

Una de las principales metas del análisis de bifurcación es el estudio del cambio del retrato de fase del sistema al variar el parámetro  $p$ , la división de un plano de parámetros en regiones con diferentes propiedades dinámicas y retratos de fase se conoce como reconstrucción del retrato paramétrico ó diagrama de bifurcación. El retrato paramétrico contiene información de las trayectorias en el espacio de parámetros donde los cambios en el retrato de fase ocurren, estas trayectorias también se conocen como fronteras críticas.

En este marco establecido también es posible investigar la robustez a las perturbaciones de las ODE's. Un sistema es estructuralmente estable si para una pequeña perturbación, el retrato de fase resultante no cambia significativamente, de lo contrario el retrato de fase será estructuralmente inestable en el punto de bifurcación.

El número de parámetros modificados para detectar una bifurcación se conoce como codimensión, en un problema de dos dimensiones existen solo 2 bifurcaciones locales de codimensión 1, es decir solo un parámetro varía.

Para mayor detalle de la teoría de los sistemas dinámicos no lineales Scott (1991), Epstein (1998) y Slinko y Jaeger (1994) pueden ser consultados

#### **A.4. Caracterización del comportamiento dinámico complejo.**

Existen comportamientos dinámicos con múltiples oscilaciones, esta característica se conoce como desdoblamiento, pues al modificar un parámetro seleccionado, los sistemas pasan de oscilación simple doble cuádruple etc. Llegará un momento en que es imposible contar los periodos desdoblados y un plano de fase mostrará orbitas con trayectoria de vaivén como se muestra en las figuras 3.5, 4.2 y 5.5 del presente trabajo, correspondientes a los planos de fase para un sistema caótico. Este comportamiento es aperiódico, también se conoce como atractor extraño.

Para diferenciar este comportamiento característico existen herramientas que permiten describirlo motivo de discusión en la siguiente sección.

### A.4.1 Exponentes de Lyapunov

Los exponentes de Lyapunov son unas cantidades generadas de la ampliación del estudio de los valores propios obtenidos del jacobiano (secc. A.1 y A.2). Estos exponentes determinan la razón exponencial con la cual las trayectorias divergen ó convergen con pequeñas variaciones en distintas direcciones, establecidas a partir de un punto situado en el atractor mismo.

El valor propio (raíz) mayor positivo, determina el comportamiento a largo tiempo del sistema, si el exponente es negativo se tiene un atractor estable y todos los puntos tienden hacia un valor. En un ciclo límite los puntos se encuentran en torno a una órbita, en estas condiciones la parte real de los exponentes es cero, los exponentes para las órbitas periódicas también se conocen como exponentes de Floquet.

Un sistema con tres variables dependientes posee tres exponentes y dos de ellos pueden ser complejos conjugados con cero en la parte real, lo que representaría un ciclo límite, sin embargo si el exponente restante es positivo, este provocará que las órbitas del atractor diverjan. Este comportamiento depende de las condiciones iniciales del sistema. Las características mencionadas anteriormente se presentan en sistemas caóticos y como se mencionó requieren al menos tres dimensiones (variables).

Lo anterior puede identificarse mediante el cálculo de los exponentes de Lyapunov. El procedimiento más utilizado es el uso del algoritmo de Wolf et al. (1985), cuya idea es la selección de un punto sobre el atractor, el cual es rodeado por una esfera de radio  $r(0)$ , constituida por las trayectorias de la solución dependiente del tiempo, al transcurrir el tiempo las trayectorias se deforman convirtiéndose en una elipse con la longitud mayor en del ejes  $r_i(t)$ , así el exponente se calcula de:

$$L_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \log_2 \left[ \frac{r_i(t)}{r(0)} \right]$$

Si  $L < 0$ , el sistema es oscilatorio, de lo contrario ( $L > 0$ ), se presenta un comportamiento caótico o atractor extraño. El cálculo de todos los exponentes de lyapunov es un trabajo difícil, por esta razón el objetivo principal es la determinación del exponente más positivo, de hecho el algoritmo de Wolf et al. (1985) solo calcula este valor.



# Teoría numérica de los algoritmos.

## B. 1 Método de las líneas.

Considérese el problema de una PDE

$$u_t = f(u), \quad x_L < x < x_R, \quad t > 0 \quad (\text{b.1})$$

Donde:

$$\mathbf{u}_t = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$$

$\mathbf{u}$  = vector de variables dependientes

$t$  = variable independiente,

$\mathbf{x}$  = variables independientes, condiciones frontera

$\mathbf{f} = \mathbf{f}(\mathbf{x}, t, \mathbf{u}, \mathbf{u}_x, \mathbf{u}_{xx})$  operador espacial diferencial, los subíndices indican una primera ó una segunda derivada espacial para cualquier tipo de coordenadas (por ejemplo cilíndricas, esféricas ó rectangulares).

La ecuación b.1 es general y puede representar todas las PDE's en una dos ó tres dimensiones más el tiempo.

El método de líneas (ó MOL) es una aproximación computacional para resolver problemas que involucran PDE de la forma b.1. Se lleva a cabo en dos pasos independientes: Primer paso. Las derivadas espaciales son aproximadas por el uso de las técnicas de diferencias finitas (DF) ó elemento finito (EF). Segundo paso. El sistema generado consiste en un conjunto de EDO's (ecuaciones diferenciales ordinarias) discretas con valor inicial, necesario para su solución y de esta forma pueda ser integrado en el tiempo.

Para ilustrar el MOL consideremos:

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{t}, \mathbf{u}, \mathbf{u}_x, \mathbf{u}_{xx}) = D(\theta_{NO})_{xx} + \mathbf{f}_j(\boldsymbol{\theta}) = D \frac{\partial^2(\theta_{NO})}{\partial x^2} + \mathbf{f}_j(\boldsymbol{\theta}) \quad (\text{b.2})$$

donde  $j$  se refiere al número de especies (ecuaciones) participantes y la dirección es aproximada por un conjunto de  $N$  nodos separados uniformemente por una distancia  $\Delta x$ . La suma de estos tramos representa el total, si la derivada espacial es reemplazada con una DF de segundo orden centrado:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = D \frac{\theta_{NO \ i+1} - 2\theta_{NO \ i} + \theta_{NO \ i-1}}{\Delta x^2} + O(\Delta x^2), \quad j = NO, i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{b.3})$$

Considerando la expresión b.1, para una variable dependiente y con b.2 se conoce ya la aproximación de la segunda derivada espacial para la dirección  $x$ , así, la expresión para el nodo  $i$  se convierte en:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\theta_{NO \ i+1} - 2\theta_{NO \ i} + \theta_{NO \ i-1}}{\Delta x^2} + f_{NO, i}(\boldsymbol{\theta}) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (\text{b.4})$$

El esquema anterior representa un sistema de  $N$  ODE's de valor inicial para integrarse por medio de la implementación de técnicas numéricas (para nuestro caso debe adicionarse el resto de las ODE's acopladas de las especies participantes). Las condiciones iniciales deben especificarse en los  $N$  nodos. Los puntos  $i = 0$  e  $i = N+1$  son ficticios, pues están fuera del dominio establecido ( $1 \leq i \leq N$ ), sin embargo, por medio de las condiciones frontera pueden sustituirse estos valores en función de los nodos internos.

Como resultado de la transformación de una(s) EPD(s) a un sistema de EDO's, este sistema resultante posee características Stiff (ver sección B.4.3) y es necesario implementar un buen algoritmo para la integración del sistema con una adecuada precisión. Aun cuando muchos códigos para EDO's ajustan automáticamente el tamaño de paso para alcanzar la estabilidad y precisión requerido. El uso del algoritmo de Gear (1971) es sugerido constantemente por la literatura.

El MOL procede en forma semiautomática, pues los nodos establecidos se mantienen fijos a lo largo de todo el proceso de integración. Para problemas de larga transición espacial, como frentes en movimiento y choques, debería aumentarse el número de nodos para una región de alta actividad. Desafortunadamente muchos nodos son desperdiciados en las zonas de baja actividad, de aquí la necesidad de usar un procedimiento que adapte los nodos en la malla, es decir, que los mueva borre ó concentre en la región de mayor interés. Por esta razón surge el nombre actual de una técnica alternativa a la utilizada en la presente tesis llamada **Método adaptativo de las líneas**. Esto es, permitir una adecuada adaptación temporal y espacial para la solución de PDE's dependientes del tiempo. (Vande Wouwer et al., 2001)

## B. 2 Algoritmos de Integración.

El objetivo de los algoritmos de integración es la aproximación del comportamiento de un sistema continuo en el tiempo utilizando una computadora para dicho fin. Los datos generados en la solución del sistema son de naturaleza discreta; por esta razón, debe mantenerse en mente que los algoritmos mapean la ecuación diferencial en un sistema discreto de tiempo.

Existen varios algoritmos de integración y pueden clasificarse de acuerdo a su concepción, para mayor detalle de lo anteriormente mencionado referirse a los textos de Gear (1971) y Chua y Lin (1975). En la presente descripción se enuncian sólo los algoritmos utilizados en el presente trabajo. Sin embargo todos los algoritmos intentan aproximar la solución real  $\Phi_t(x_0, t_0)$  del sistema continuo en el tiempo mediante  $f(x,t)$ :

$$\dot{x} = f(x, t), \quad x(t_0) = x_0 \quad (\text{b.5})$$

### B. 2. 1. Euler hacia adelante.

La aproximación de una derivada en función del tiempo:

$$\dot{x}(t_k) = f(x_k, t_k) \approx \frac{x_{k+1} - x_k}{h} \quad (\text{b.6})$$

Con esta aproximación (b.6) se transforma en:

$$x_{k+1} = x_k + hf(x_k, t_k), \quad x(t_0) = x_0 \quad (\text{b.7})$$

El sistema anterior es conocido como el algoritmo de Euler hacia adelante.

La Fig. b.1a Muestra una interpretación gráfica del algoritmo de Euler hacia adelante. En el paso (k+1), el campo vectorial se considera como constante con el valor  $f(x_k, t_k)$ , un pequeño valor de tamaño de paso  $h$  es la aproximación más frecuente y se vuelve más precisa si  $h \rightarrow 0$ .

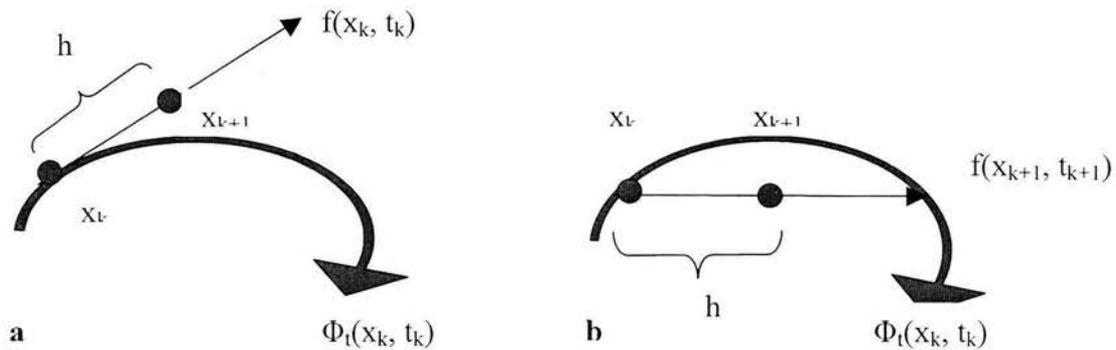


Fig. b.1. a). Algoritmo de Euler hacia adelante, b). Algoritmo de Euler hacia atrás

## B. 2. 2. Euler hacia atrás.

El algoritmo de Euler hacia atrás es similar al anteriormente mencionado, con la diferencia que la aproximación a la derivada es:

$$\dot{x}(t_k) \approx \frac{x_k - x_{k-1}}{h} \quad (\text{b.8})$$

Esta aproximación genera la formula de Euler hacia atrás:

$$x_{k+1} = x_k + hf(x_{k+1}, t_{k+1}), \quad x(t_0) = x_0 \quad (\text{b.9})$$

La Fig. b.1b muestra una interpretación geométrica de la formula de Euler hacia atrás. En el (k+1) paso, el campo vectorial se considera constante (local) con valor  $f(x_{k+1}, t_{k+1})$ . Este es un ejemplo de algoritmo de integración implícito, esto es  $x_{k+1}$  es una función de sí mismo. A diferencia de Euler hacia delante que es un algoritmo explícito, el implícito requiere cálculos adicionales para resolver  $x_{k+1}$  pues aparece en ambos lados de (b.9), si  $f(x_{k+1}, t_{k+1})$  es no lineal se requiere la implementación del método de Newton. Sin embargo este esfuerzo extra de cálculo se paga en aumento de estabilidad y precisión si se compara con los explícitos. El software Vissim utilizado en las simulaciones de campo medio, contiene una buena rutina de Euler hacia atrás.

## B. 3 Algoritmos de Integración multipasos.

Los procedimientos mencionados en el apartado anterior requieren solo el punto  $x_k$  en cada paso y se conocen como algoritmos de paso simple. Actualmente se emplean

algoritmos de mayor orden que los anteriores con el fin de incrementar la precisión aunque las evaluaciones de  $f(x)$  sean de mayor tiempo de cálculo en una computadora.

A diferencia de los algoritmos de paso simple, estos últimos, utilizan información del pasado de su trayectoria. Un algoritmo de paso  $m$  utiliza  $m$  puntos previos y los valores de  $f(x)$  en estos puntos para realizar la estimación de  $x_{k+1}$ . La forma general para un algoritmo de paso  $m$  es:

$$x_{k+1} = a_0 x_k + a_1 x_{k-1} + \dots + a_{m-1} x_{k-m+1} + h \{ b_{-1} f(x_{k+1}, t_{k+1}) + b_0 f(x_k, t_k) + b_1 f(x_{k-1}, t_{k-1}) + \dots + b_{m-1} f(x_{k-m+1}, t_{k-m+1}) \} \quad (b.10)$$

Las diferentes selecciones de  $a$  y  $b$  proporcionan diferentes algoritmos de integración. Nótese que el procedimiento multipaso es explícito si  $b_0 = 0$ , de lo contrario será implícito.

La ecuación (b.10) es similar a las rutinas de interpolación estándar. El término  $a_i$  ayuda a la predicción de  $x_{k+1}$  de los valores pasados dejados por su trayectoria, el término  $b_i$  utiliza la información adicional proporcionada por  $f$  para aumentar la precisión de la aproximación.

Existen muchas formas de seleccionar los  $2m+1$  coeficientes de b.10. Típicamente estos algoritmos viene en familias y cada miembro de la familia posee un orden distinto. El orden  $K$  significa en estas circunstancias que el algoritmo de integración esta libre de error si se utiliza un polinomio de orden  $K$  ó menor. Muchos sistemas no poseen solución en forma de polinomio, pero puede aproximar su solución analítica mediante el uso de la serie de Taylor.

Entre los algoritmos multipasos más empleados destacan: Adams – Bashforth, Adams – Moulton y Gear, nosotros centramos nuestra atención a este último.

### **B. 3.1 Algoritmo de Gear.**

El algoritmo de Gear de orden  $K$  es generado al considerar de la ecuación b.10:  $m = K$ , y  $b_i = 0$  de  $i=0 \dots K$ . ( $b_{-1} \neq 0$ ). Los coeficientes restantes son seleccionados de tal modo que el polinomio de grado  $K$  es el adecuado, además el algoritmo es de  $(K-1)$  paso. El algoritmo es implícito de naturaleza ya que  $b_{-1} \neq 0$ . las formulas aplicables a los diversos ordenes se encuentran plasmadas en la tabla B.1. Nótese que el algoritmo de Gear de primer orden es igual al algoritmo de Euler hacia atrás. Para mayor detalle consultar el texto de Gear (1971)

**Tabla B.1 Fórmulas utilizadas en el algoritmo de Gear**

Orden	Fórmula
1	$x_{k+1} = x_k + hf(x_{k+1}, t_{k+1})$
2	$x_{k+1} = \frac{1}{3} \{4x_k - x_{k-1} + 2hf(x_{k+1}, t_{k+1})\}$
3	$x_{k+1} = \frac{1}{11} \{18x_k - 9x_{k-1} + 2x_{k-2} + 6hf(x_{k+1}, t_{k+1})\}$
4	$x_{k+1} = \frac{1}{25} \{48x_k - 36x_{k-1} + 16x_{k-2} - 3x_{k-3} + 12hf(x_{k+1}, t_{k+1})\}$
5	$x_{k+1} = \frac{1}{137} \{300x_k - 300x_{k-1} + 200x_{k-2} - 75x_{k-3} + 12x_{k-4} + 60hf(x_{k+1}, t_{k+1})\}$
6	$x_{k+1} = \frac{1}{147} \{360x_k - 450x_{k-1} + 400x_{k-2} - 225x_{k-3} + 72x_{k-4} - 10x_{k-5} + 60hf(x_{k+1}, t_{k+1})\}$

Tomada del texto de Parker y Chua (1989)

## **B.4 Estabilidad.**

El presente apartado se refiere a la estabilidad de la solución por los algoritmos empleados y el software empleado y es muy diferente a la estabilidad dinámica que presentan ciertos sistemas y que fue mencionado en el apéndice A.

### **B.4.1. Error de Integración.**

La salida de un sistema continuo en el tiempo es una curva y la salida de un algoritmo de integración es una secuencia de puntos, ambas se comparan y sus diferencias se conocen como error. Existen dos tipos de error. El error local, introducido en cada paso de la integración y el error global, ocasionado por el efecto total de los pasos de la integración. Nos interesa cuantificar el error global; sin embargo, la complejidad del mismo impide su obtención. La mayoría de las ocasiones se estima el error local y no se toma en cuenta la propagación. Existen dos tipos de error local; error de redondeo y error de truncamiento

El error de redondeo se presenta cuando la aritmética real se procesa en una computadora, de modo que depende del hardware utilizado y las operaciones que se realizan, esto significa que es independiente del tamaño de paso de la integración. La forma de reducir este error es aumentando la representación de punto flotante, típicamente las variables de precisión simple utilizan 32 bits y son precisos alrededor de 7 cifras decimales, las variables de precisión doble usan 64 bits y su precisión aumenta hasta 15 cifras decimales.

El error de truncamiento se establece a partir de un sesgo ó de no considerar el infinito número de cifras que representa un cálculo, otros autores lo definen como el error que ocurre si no existiera el error de redondeo (Parker y Chua 1989). Consideremos que es importante recordar que un algoritmo de integración de m pasos posee m puntos  $(x_k, \dots, x_{k-m+1})$  y se considera exacto.

El error de truncamiento toma su nombre de la serie de Taylor, el cual sería exacto si se usara toda la serie infinita, pero un error se introduce cuando se toman solo determinados términos. El error de truncamiento depende solo del algoritmo de integración y es independiente del hardware, esta es la razón por la que éste sufre severos análisis

Para un algoritmo multipaso de orden  $K$ , el error de truncamiento local es:

$$\varepsilon_t = \beta_K h^{K+1} \quad (\text{b.11})$$

Donde  $\beta_K$  es un coeficiente real, y depende de  $m$ ,  $K$ ,  $f$ ,  $x_k$  y del algoritmo multipaso utilizado, pero es independiente de  $h$ . Si el error es global, el exponente es solo  $K$  en vez de  $K+1$ . Las siguientes observaciones deben considerarse:

Primero, para un algoritmo de orden dado, el error de truncamiento disminuye con el tamaño de paso. Este resultado es intuitivo, ya que los puntos discretos generados con el algoritmo se aproximan a un sistema continuo si los intervalos disminuyen.

Segundo, si  $h$  es lo suficiente pequeña y una familia de algoritmos es seleccionada, el de mayor orden es más preciso que el de menor orden; esto indica un mayor tamaño de paso para un algoritmo de mayor orden que para el de bajo orden. Esto también es esperado pues un algoritmo de mayor orden posee más información, es decir, requiere de más puntos anteriores como se observa en la tabla B.1.

Muchas rutinas multipaso ajustan  $h$  y el orden automáticamente, para llevar a cabo la precisión deseada con el mayor tamaño de paso posible, de este modo también reducen el tiempo de cálculo. La rutina de Gear utilizada se encuentra como un código cerrado de librería en Digital Visual Fortran, los ordenes que manejan van del 1 al 5 (el mayor es el cotidiano y fue el utilizado en el presente trabajo) solo ajusta el tamaño de paso, manteniendo fijo el orden, sin embargo es excelente

## **B.4.2 Estabilidad Numérica.**

Un algoritmo puede presentar bajo error de truncamiento y de redondeo, pero será inválido si es numéricamente inestable.

Para un algoritmo de integración de  $m$  pasos se requieren  $m$  puntos  $x_k, \dots, x_{k-m+1}$ , establecidos en la trayectoria  $\phi_t(x_k)$ , estos puntos anteriores son productos de la integración misma, entonces se encuentran cerca pero no exactamente en la trayectoria descrita.

Aunque esta imprecisión es causada por los dos tipos de errores mencionados, el efecto se propaga a través de toda la integración y los errores subsecuentes no son tomados en cuenta por los errores locales. Si el algoritmo es inestable, estos errores se propagan en la integración hasta desbordar el sistema. Esta situación puede compararse con un sistema en estado estacionario si las condiciones iniciales están en el punto de equilibrio se mantendrán en este estado, si existen perturbaciones, las trayectorias divergen del equilibrio y nunca regresarán a ellas.

El método estándar para probar la estabilidad numérica es la aplicación del algoritmo a la ecuación de primer orden lineal de prueba:

$$\dot{x} = \lambda x; \quad x(0) = x_0 \quad (\text{b.12})$$

Con solución:

$$\varphi_t(x_0) = x_0 e^{\lambda t} \quad (\text{b.13})$$

donde  $x$ ,  $x_0$  y  $\lambda$  pueden ser complejos, pues las EDO's lineales de mayor orden también pueden presentar valores propios complejos. Cuando un algoritmo de integración se aplica al sistema (b.12) el resultado es un sistema discreto en el tiempo, con un punto fijo en el origen. La estabilidad del punto fijo determina la estabilidad del algoritmo de integración. Si el punto fijo es estable, el algoritmo es numéricamente estable y viceversa.

### B.4.3 Ecuaciones Stiff.

Para maximizar la eficiencia computacional de un determinado algoritmo de integración, se desea minimizar el número de pasos de integración al utilizar los pasos lo más grande que se pueda, existen dos consideraciones para elegir el tamaño de paso: precisión y estabilidad.

Las restricciones de error local especificadas por el usuario proporcionan un tamaño de paso que es colocado en la región de estabilidad, se dice pues, que en estos sistemas la restricción de estabilidad numérica no es activa, sin embargo existen sistemas donde la restricción de precisión envía el tamaño de paso a la región de inestabilidad, estos sistemas se conocen como stiff, para este tipo de sistemas la restricción de estabilidad es activa y limita el tamaño de paso a utilizarse. Como ejemplo de lo anterior considere el sistema:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_r \\ \dot{x}_l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_r & 0 \\ 0 & \lambda_l \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_r \\ x_l \end{bmatrix} \quad (\text{b.14})$$

los subíndices  $r$  y  $l$  significan rápida y lenta respectivamente ( $\lambda_r = -10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $\lambda_l = 1 \text{ s}^{-1}$  y sus inversas representa la constante de tiempo  $t_r = 10^{-5} \text{ s}$  y  $t_l = 10 \text{ s}$ .) y su solución exacta

$$\begin{bmatrix} x_r(t) \\ x_l(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{r0} e^{\lambda_r t} \\ x_{l0} e^{\lambda_l t} \end{bmatrix} \quad (\text{b.15})$$

Debe encontrarse la solución de b.14 utilizando el algoritmo de Euler hacia delante, las consideraciones de precisión requiere una centésima por constante de tiempo como tamaño de paso así:  $h_r = 10^{-7} / 100 = 10^{-7}$  y  $h_l = 10 / 100 = 0.1$ . Se utilizan de la siguiente manera:  $h_r$  para el intervalo  $0 < t < t_r$  y  $h_l$  para el intervalo  $t_r < t < t_l$  para tiempos mayores la solución es cero y el algoritmo se detiene. El número total de pasos es:

$$N = \frac{t_r}{h_r} + \frac{t_l - t_r}{h_l} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} + \frac{10 - 10^{-5}}{0.1} \approx 100 \quad (\text{b.16})$$

Las regiones de estabilidad se encuentran reportadas en textos como el de Parker y Chua (1989), y es muy limitada para el algoritmo de Euler hacia delante. Por el momento solo mencionamos que para tamaños de paso mayores a los obtenidos para el sistema de estudio, nos ubican en la región de inestabilidad  $-2 < h\lambda < 0$ . Si quisiéramos asegurar nuestro sistema podríamos trabajar con  $h_r$  y  $h_{\max} = 2/\lambda_r = 2 \times 10^6$ , el número de pasos necesarios es:

$$N = \frac{t_r}{h_r} + \frac{t_l - t_r}{h_{\max}} = \frac{10^{-5}}{10^{-7}} + \frac{10 - 10^{-5}}{10^{-6}} \approx 10,000,000.0 \quad (\text{b.17})$$

Si cada paso de integración toma  $10^{-3}$  segundos, la integración completa toma 2.8 horas. No solo el tiempo es grande también el error de redondeo se acumula después de  $10^7$  pasos.

Si ahora utilizamos el algoritmo de Euler hacia atrás, la región de estabilidad de este último es toda la parte izquierda del plano (Ver Fig. b.2) y por lo tanto no existe límite para el tamaño de paso. Por lo tanto un sistema Stiff como b.14 es eficientemente integrado. De hecho el algoritmo de Gear también es estable para este tipo de problemas y la discusión anterior fue la motivación de Gear (1971) para implementar su algoritmo.

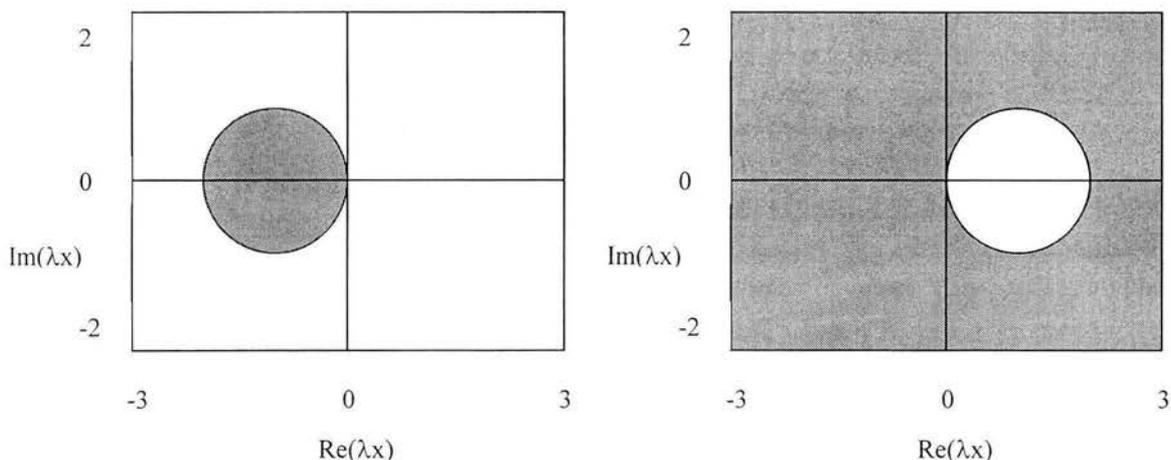


Figura b.2 Regiones de estabilidad para los algoritmos de Euler. a). Euler hacia delante; b). Euler hacia atrás. Tomado de Parker y Chua. (1989)

Aunque el sistema b.14 es artificial, existen muchos sistemas stiff en la naturaleza, los balances de materia y energía en un reactor químico son un ejemplo excelente de estos sistemas (La temperatura cambia en unidades ó decenas de grados mientras que la concentración lo hace en décimas). También el sistema de Makkev y Niewenhuys (1998a) de las 6 ODE's discutido en este trabajo es un ejemplo de sistemas stiff.

## Referencias bibliográficas.

1. -Albano E. V., capítulo 8, Surface Chemical Reaction, Computational Methods in Surface and Colloid Science, editado por Borówko M., Marcel Dekker, New York, 2000.
2. Chávez F., Vicente L. y Perera A., Kinetic oscillations in the catalytic CO oxidation on a Pt(100) with adsorbed impurities, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 10353-10360, 2000.
3. -Chua L.O. y Lin P.M., Computer-Aided Analysis of Electronic Ciccuits: Algorithms & Computational Techniques, Prentice Hall, New Jersey, 1973.
4. -Christmann K, Introduction to Surface Physical Chemistry, Springer Verlag New York, 1991
5. -Cobden P. D., Siera J. y Niewenhuys B. E., Oscillatory reduction of nitric oxide with hydrogen over Pt(100), *Journal of Vacuum Science and Technology*, **A10**, 2487-2484, 1992.
6. -Crocì M., Félix ., Vandoni G., Harbich W. y Monot R., Chemisorption and macroscopic diffusion of NO on Pt(100), *Surface Science*. **307-309**, 460-464, 1994.
7. -Danielak A., Perera A., Moreau M. y Kapral R., Surface structure and catalytic CO oxidation oscillations, *Physica A*, **229**, 428-443, 1996.
8. -Egelhoff jr W. F., Cap.9 Nitric Oxide Reduction, Fundamental Studies of heterogeneous catalysis, The Chemicals Physics of solid surface and heterogeneous catalysis, vol. 4 editado por D.A. King y D. P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam, 397-426, 1982.
9. -Epstein I.R. y Pojman A.J., An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics, Oxford University Press, Oxford, 1998.
10. -Ertl, G. Oscillatory Catalytic Reactions at Single – Cristal Surfaces. *Advances In Catalysis*, **37**, 213 – 277, 1990.
11. -Evans J. W., Kinetic phase diagrams for the monomer – dimer reaction: Unification of mean – field and lattice –gas behavior. *Journal of Chemical Physics*, **97**, 572 – 577, 1992.
12. Fichthorn K. A: y Weinberg W. H., Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations, *Journal of Chemical Physics*, **95**, 1090 – 1096, 1992.

13. -Fink Th., Dath J.P., Bassett M. R., Imbihl R. y Ertl G., The mechanism of the "explosive" NO + CO reaction on Pt(100): experiments and mathematical modeling, *Surface Science*. **245**, 96-110, 1991.
14. - Flavell W. R., (Chapter 8, Surface Structure Determination by Interference Techniques), Surface analysis the principal techniques, Vickerman J. Editor, John Wiley and sons, 1998.
15. -Gear C. W., Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations, Prentice Hall, 1971.
16. -Gray P. y Scott S. K., Chemical oscillations and instabilities: Non-linear chemical kinetics, Clarendon Press, Oxford, 1990.
17. -Griffiths K., Jackman T. E., Davies J. A. y Norton P. R., Interaction of O<sub>2</sub> with Pt(100). I. Equilibrium measurements, *Surface Science*. **138**, 113-124, 1984.
18. -Gruyters M., Pasteur A.T. y King D. A., Simulation of oscillatory behaviour in the reduction of NO by hydrogen on Pt(100): The role of non-linear restructuring, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions.*, **92**, 2941-2949, 1996.
19. -Hegedus L. L. y Mc Cabe R. W., Catalyst Poisoning, Catalyst Deactivation, editado por Delmon B y Froment G. F., Elsevier, Amsterdam, 471-505, 1980.
20. -Imbihl R. y Ertl, G., Oscillatory Kinetics in heterogeneous catalysts. *Chemical Reviews*. **95**, 697-733, 1995.
21. -Kobylinski T. P. y Taylor B. W., The catalytic chemistry of nitric oxide II Reduction of nitric oxide over noble metals catalysts, *Journal of Catalysis*, **33**, 376-384, 1974.
22. -Kurtanek Z. y Froment G. F., An investigation of surface phenomena associated with oscillating oxidation of CO on Pt. *Chemical Engineering Science*. **46**, 3189-3201, 1991.
23. -Lombardo S. J., Slinko M., Fink T., Löher T., Madden H. H., Esch F., Imbihl R. y Ertl G., The NO + H<sub>2</sub> and NO + NH<sub>3</sub> reactions on Pt(100): Steady state and oscillatory kinetics, *Surface Science*, **269/270**, 481-487, 1992.
24. -Lombardo S. J., Fink T., e Imbihl R., Simulations of the NO + NH<sub>3</sub> and NO + H<sub>2</sub> reactions on Pt(100): Steady state and oscillatory kinetics, *Journal of Chemical Physics.*, **98**, 5526-5539, 1993.
25. -Madden H. H. e Imbihl R., Interactions of NO and H<sub>2</sub> with Pt(100) *Applied Surface Science.*, **48/49**, 130-134., 1991.

26. -Makeev A. G. y Nieuwenhuys B. E., Mathematical modeling of the  $\text{NO} + \text{H}_2$  / Pt(100) reaction: "Surface explosion," kinetics oscillations and chaos. *Journal of Chemical Physics*, **108**, 3740-3749, 1998a.
27. -Makeev A. G. y Nieuwenhuys B. E., .Simulation of oscillatory behaviour in the  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction on a partially reconstructed Pt(100) surface. *Surface Science*, **418**, 432-440, 1998b.
28. -Makkev A., Hinz M. e Imbihl R., Modeling anisotropic chemical wave patterns in the  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction on Rh(100) surface, *Journal of Chemical Physics.*, **114**, 9083-9098, 2001.
29. -Makkev A. e Imbihl R., Simulations of anisotropic front propagation in the  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  reaction on Rh(110) surface, *Journal of Chemical Physics.*, **113**, 3854-3863, 2000.
30. -Parker T. S. y Chua L.O., Practical Numerical Algorithms for Chaotic Systems, Springer Verlag, New York, 1989.
31. -Rausemberger, B., Mundschau, M., Swiech, W., Engel, W. y Bradshaw, A. M., Investigation of the  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction on Pt{100} with low – energy emission and reflection microscopy: PEEM studies, *Jornal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **92**, 4815 – 4821, 1996.
32. -Rausemberger, B., Swiech, W., Schmid, A. K., Rastomjee, C. S., Engel, W. y Bradshaw, A. M., Investigation of the  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction on Pt{100} with low – energy electron microscopy, *Jornal of the Chemical Society Faraday Transactions*, **94**, 963 – 970, 1998.
33. -Scott S. K., Chemical Chaos, Clarendon Press, Oxford, 1991.
34. –Seebauer E. G., Kong A.C.F, y Schmidt L.D., Surface diffusion of hydrogen and CO on Rh(111): Laser-induced thermal desorption studies, *Journal of Chemical Physics.*, **88**, 6597-6604, 1988.
35. –Siera J., Cobden P., Tanaka K. y Niewenhuys B. E., The  $\text{NO-H}_2$  reaction over Pt(100) oscillatory behaviour of activity and selectivity, *Catalysis Letter*, **10**, 335-342, 1991.
36. -Slinko M., Fink T., Löher T., Madden H.H., Lombardo S. J., Imbihl R. y Ertl G., The  $\text{NO} + \text{H}_2$  reaction on Pt(100): steady state and oscillatory kinetics, *Surface Science*. **264**, 157-170, 1992.
37. -Slinko MM. y Jaeger N. I., Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems (Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 86), Elsevier, The Netherlands, 1994.

38. -Tammaro M. Sabella M. y Evans J. W., Hybrid treatment of spatio-temporal behavior in surface reactions with coexisting immobile and highly mobile reactants, *Journal of Chemical Physics*, **103**, 10277-10285, 1995.
39. -Tammaro M. y Evans J. W., Reactive removal of unstable mixed NO + CO adlayers: Chemical diffusion and reaction front propagation, *Journal of Chemical Physics*, **108**, 7795 – 7806, 1998a.
40. -Tammaro M. y Evans J. W., Chemical diffusion in mixed adlayers and wave propagation in surface reactions, *Surface Science*. **395**, L207-L214, 1998b.
41. -Thiel P. A., Behm R.J., Norton P. R. y Ertl G., The interaction of CO and Pt(100). II. Energetic and kinetic parameters, *Journal of Chemical Physics*. , **78**, 7448 – 7458, 1983.
42. -Vande Wouwer A., Saucez P. y Schiesser W. E., (editors), Adaptive Method of Lines, Chapman & Hall, 2001.
43. -Veser G. e Imbihl R., Synchronization and spatiotemporal self-organization in the CO + NO reaction on Pt(100). II. Synchronized oscillations on the hex- substrate, *Journal of Chemical Physics*. , **100**, 8492 – 8500, 1994.
44. -Von Oertzen A., Rotermund H.H. y Nettesheim S. Diffusion of carbon monoxide and oxygen on Pt(110): experiments performed with the PEEM, *Surface Science*. **311**, 322-330, 1994.
45. -Walker, A. V., Gruyters, M. y King, D. A., Modelling the out-of-phase oscillatory catalytic production of N<sub>2</sub>O from NO reduction on Pt(100), *Surface Science*. **384**, L791-L797, 1997.
46. -Wicke E., Beusch H. y Fieguth, *ACS Symposium series*, **109**, 615, 1972.
47. -Wolf A., Swift J.B., Swinney H.L. y Vastano J.A., Determining Lyapunov exponents from a time series, *Physica*, **16D**, 285-317, 1985.
48. -Wu X. G., y Kapral R., Catalytic CO oxidation on Pt surfaces: A lattice gas cellular automaton model, *Physica*, **188**, 284-301, 1992.
49. -Zemlyanov D.V, Smirnov M. Y., Gorodetskii V. V. y Block J. H., HREELS and TDS studies of NO adsorption and NO + H<sub>2</sub> reaction on Pt(100), *Surface Science*. **329**, 61-70, 1995.
50. -Zhdanov V.P., Surface restructuring and kinetics oscillations in heterogeneous catalytic reactions, *Physical Review E*, **60**, 7554-7557, 1999.

51. –Zhdanov V. P., Monte Carlo simulations of oscillations, chaos and patternformation in heterogeneous catalytic reactions, *Surface Science Reports*, **45**, 231-236, 2002.
52. –Ziff R. M., Gulari E. y Barshad Y., Kinetic phase transitions in an irreversible surface reaction model, *Physical Review Letters*, **56**, 2553-2556, 1986.

**Nota Final:**

El presente trabajo incluye un CD con: Gráficas a color, animación de una elipse, y el artículo publicado con los resultados obtenidos.